Über Pinan.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines

Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Wilhelm Wöllmer

aus Gunzenhausen.

Referent: Herr Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent: Herr Prof. Dr. Johann Hofer.

Tag der Annahme: 3. Juni 1913.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juni 1913.

Ansbach 1913.

Druck von Otto Schnug.

Über Pinan.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines

Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Wilhelm Wöllmer

aus Gunzenhausen.

Referent: Herr Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent: Herr Prof. Dr. Johann Hofer.

Tag der Annahme: 3. Juni 1913.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juni 1913.

Ansbach 1913.

Druck von Otto Schnug.

Die vorliegende Arbeit entstand im organischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule in München unter der Leitung des Herrn Professors Dr. A. Lipp.

Ich möchte demselben dafür und ferner für das während der Ausführung der Arbeit wiederholt bewiesene freundlichste Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. G. Rohde für die Ratschläge, die er mir aus seinem reichen Wissen in liebenswürdigster Weise erteilte.

Es ist schon frühzeitig erkannt worden, daß das aus dem Terpentinöl isolierte Pinen in hohem Grade die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung zeigt. Bald suchte man auch durch Reduktion des Pinens neue Anhaltspunkte zur Erforschung seiner Konstitution zu finden[1]).

Zuerst wurde die Reduktion durch Erhitzen mit Jodwasserstoff ausgeführt[2]). Pinen wird aber durch Säuren sehr leicht umgelagert, und die Resultate dieser Versuche hatten für eine Konstitutionsbestimmung keinen Wert.

Später wandten auch Sabatier und Senderens ihr Hydrierungsverfahren auf Pinen an[3]). „Le pinène (Térébenthène), au présence du nickel à 180°, fixe seulement H_2 et se change en un produit unique $C_{10}H_{18}$, inattaquable par le mélange nitrosulfurique; c'est un liquide d'odeur campfrée, qui bout à 166° (corr.), sa densité d^0_4 est 0,862. Jl est indentique au carbure obtenu autrefois par M. Berthelot par l'action de l'acide iodhydrique. Jl se comporte comme saturé, à la manière du chlorhydrat du pinène. Mais la présence de liaisons internes un peu fragiles s'y manifeste par l'oxydation assez facile; il brunit peu à peu au contact de l'air et s'oxyde assez vite à froid au contact d'acide azotique."

Sabatier und Senderens geben also nur eine kurze Beschreibung ihres Hydrierungsproduktes. Eine eingehendere Untersuchung wurde von E. Schenk[4]) ausgeführt. Zuerst versuchte dieser die Reduktion des Pinens mit Natrium und Äthyl- und auch mit Amylalkohol, konnte aber nur die Regel Semmlers[5]) bestätigen, daß Terpene mit nur einer Doppelbindung hiebei nicht reduziert werden.

---

[1]) Zusammenstellung der Reduktionsversuche bis 1901: Semmler, Die ätherischen Öle. B. II S. 174 und 175.

[2]) Berthelot J. 1869 S. 332. Bouchardat und Lafont J. 1888 S. 905. v. Baeyer A. 155, S. 276 [1870]. Orlow B. 16, S. 799.

[3]) C. r. 132, S. 1256 [1901]. C. 1901 II S. 202.

[4]) Dissertation, Technische Hochschule München 1909.

[5]) Semmler, Äth. Öle. B. I S. 93.

Dann wiederholte Schenk die Hydrierungsversuche von Sabatier und Senderens. Er wandte hier eine Nickelschicht von 30 cm Länge und 1 cm Höhe an, die sich in einem ca. 1,5 cm weitem Glasrohr befand. Bei der von Sabatier und Senderens angegebenen Temperatur von 180° konnte Schenk nur eine Ausbeute von ca. 26% erzielen, er führte daher die Reduktion bei 220—230° aus. Durch fraktionierte Destillation und Behandlung der Fraktion 160—165° mit kalter soda-alkalischer Permanganatlösung zur Entfernung von unverändertem Pinen erhielt Schenk schließlich in einer Ausbeute von ca. 55% eine Fraktion 162—164° (uncorr. 719 mm), die er als reines Pinan ansah, da Analysenzahlen und die physikalischen Konstanten dafür sprachen, und da er ferner bei der Oxydation mit Salpetersäure Terebin- und Terephtalsäure erhielt. Auch mit den spärlichen Angaben von Sabatier und Senderens deckten sich seine Resultate.

Da aber die Hydrierung nach dieser Methode bei einer ziemlich hohen Temperatur ausgeführt wurde, war bei dem so leicht veränderlichen Pinen die Möglichkeit einer Umlagerung nicht ausgeschlossen.

Ein Reduktionsverfahren bei dem auch dieser Einwand wegfällt, wurde in neuerer Zeit von S. Fokin[1]) aufgefunden. Dasselbe hat in seiner ursprünglichen Form und auch in verschiedenen Modifikationen[2]) rasch eine sehr vielseitige Verwendung gefunden. Von Vavon[3]) wurde es auch auf Pinen angewandt. Die Methode beruht darauf, daß ungesättigte Verbindungen bei Gegenwart von Platinschwarz als Überträger, bei gewöhnlicher Temperatur direkt Wasserstoff aufnehmen.

Fokin gibt zwar ausdrücklich an, daß „cyklische Verbindungen mit Doppelbindungen in den Temperaturgrenzen von Zimmertemperatur bis 100° nicht merkbar reagieren."

Wie aber schon Vavon gezeigt hat, reagiert Pinen im Widerspruch mit dieser Behauptung äußerst glatt und rasch,

[1]) Z. für angew. Ch. 22 [1909]. S. 1451, 1496.

[2]) Paal, Reduktionen mit kolloidalem Palladium. B. 38, S. 1398, 2414. B. 40, S. 1392, 2201. B. 41, S. 805, 818, 2273, 2282. B. 42, S. 1541, 1553, 2293, 2930. Skita, B. 41, S. 2938. B. 42, S. 1627.

[3]) Vavon Hydrierungen in der Terpenreihe. C. r. 22 [1909]. Sitzung vom 29. XI. 1909. C. 1910 S. 358.

und ich beobachtete sogar ziemlich starke Selbsterwärmung. Ebenso wird nach P. Lipp[1]) Kampfen in ätherischer Lösung ziemlich glatt, wenn auch etwas langsamer hydriert. In neuester Zeit wandte auch O. Wallach[2]) mit großem Erfolg die Methode von Paal zur Reduktion zahlreicher Terpenverbindungen an.

Das von Vavon aus rechtsdrehendem Terpentinöl hergestellte Pinan besaß folgende physikalischen Konstanten:

K. P. 166° (uncorr. 755 mm).

$[\alpha]_D = + 22{,}70$

$D^{15}_{15} = 0{,}861.$

Diese stimmen also mit den von Sabatier und Senderens angegebenen so ziemlich überein. Bezüglich des chemischen Verhaltens gibt Vavon nur an, daß Pinan an der Luft beständig ist, vor allem daß dabei keine Braunfärbung eintritt wie Sabatier und Senderens beobachteten.

Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß auch Jpatiew[3]) versuchte, nach seiner Methode Pinen zu hydrieren. Das Verfahren beruht darauf, daß die zu reduzierende Substanz mit Wasserstoff unter hohem Druck (ca. 100 Atm.) in ein eisernes oder kupfernes Rohr eingeschlossen, und der Apparat nun auf hohe Temperatur erhitzt wird. Als Überträger dienen: Kupfer, Kupferoxyd, Nickeloxyd, Eisen. Da die Hydrierungstemperaturen beim Pinen sehr hoch sind (ca. 265—300°) so sind die entstehenden Verbindungen nicht einheitlich, die Resultate wenig durchsichtig und zu Schlüssen auf die Konstitution des Pinens unbrauchbar.

Ich wiederholte nun einerseits die Reduktionsversuche von Sabatier und Senderens resp. von Schenk und andererseits nach dem Verfahren von Fokin, um zu konstatieren ob in beiden Fällen dieselbe Substanz, das Pinan entsteht, nnd dann auch, um festzustellen, ob sich dieser Körper chemisch so verhält, wie es nach der jetzt allgemein angenommenen Wagner'schen Pinenformel zu erwarten wäre. Diese Formel wird zwar durch zahlreiche Tatsachen gestützt und erklärt auch vor allen andern am besten das chemische Verhalten des Pinens, ein sicherer Beweis durch Synthese hat sich aber bis jetzt noch nicht erbringen lassen.

[1]) Dissertation, Universität Erlangen 1910 S. 25. Ann. 382, S. 265 (1911).
[2]) A. 381 [1911] S. 51.
[3]) B. 43 [1910] S. 3383 und 3548.

Ausgangsmaterial.

Hiezu wurde französisches Terpentinöl von der Firma Buchner und Sohn benützt und zwar in 2 verschiedenen Proben, die aber beide Pinan von fast gleichen physikalischen Eigenschaften lieferten. Das Terpentinöl wurde der üblichen Reinigung unterworfen. Zuerst wurde es zur Entfernung des Kolophoniums mit Wasserdampf destilliert, das Destillat wurde zur Beseitigung von Säuren (Ameisensäure, Essigsäure) mit Natronlauge durchgeschüttelt, mit Stangennatron längere Zeit getrocknet (wobei aber niemals Rotbraunfärbung eintritt, wie Schenk angibt), und destilliert. Die innerhalb von 4—5 Graden übergehende Hauptfraktion wurde dann über metallischem Natrium so lange unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis das Metall blank blieb und dann unter Anwendung eines dreikugeligen Fraktionsaufsatzes langsam destilliert. Fast alles ging dann innerhalb zweier Grade über und dieser Teil wurde als Ausgangsmaterial zu den Hydrierungen verwendet.

Physikalische Eigenschaften.

K. P. 154,5—156,5° (uncorr. 717 mm).

Dieser Siedepunkt ist gegenüber dem des reinen Pinens (156° corr. 760 mm) etwas zu hoch, was wahrscheinlich durch einen geringen Gehalt an β Pinen (K. P. 162—164°) bedingt ist[1]). Für meine Reduktionsversuche wäre das aber ohne Einfluß, denn das semicyklische Pinen liefert dabei auch Pinan.

$D^{20}_4 = 0{,}8620$

Drehung im 10 cm Rohr bei 20°

$= -32° 47'$

$[\alpha]_D = -38{,}03°$

$n_{D\,20{,}2}{}^{0} = -1{,}46887$

M. R. = 43,87

Berechnet für $C_{10}\,H_{16}$ F = 43,54.

Bei einer 2. Darstellung des Pinens wurde gefunden:

K. P. 153—155° (uncorr. 721 mm),

Drehung im 10 cm Rohr bei $20° = -31° 1'$.

Bezüglich des Verhaltens zu Baeyers Reagenz habe ich beobachtet, daß frischdestilliertes Pinen eine rosagefärbte soda-

[1]) Semmler, Äth. Öle. Bd. II S. 273.

alkalische Kaliumpermanganatlösung nicht sofort, sondern erst nach ca. einer halben Minute entfärbt. War das Pinen aber einige Zeit mit der Luft in Berührung, so wird Permanganat sofort entfärbt.

Reduktion des Pinens nach Schenk.

Ich führte zuerst die Reduktion des Pinens nach den Angaben von E. Schenk mit der Methode von Sabatier und Senderens aus. Zur Darstellung des als Katalysator dienenden Nickels wurde reines Nickelnitrat (Kahlbaum) in einer Schale bis zum Verschwinden der nitrosen Gase geglüht. Das erhaltene Nickeloxyd wurde in eine 1,5 cm weite Röhre zu einer 30 cm langen und 1 cm dicken Schicht eingefüllt und durch reinen Wasserstoff bei 300° reduziert, so lange, bis sich im kaltgebliebenen Teil der Röhre kein Wasser mehr kondensierte. Der Wasserstoff wurde in einem Kipp'schen Apparat mit Zink und reiner Schwefelsäure hergestellt. Um die katalytische Wirksamkeit des Nickels nicht zu vermindern, wurde das Gas sorgfältig gereinigt durch Waschen mit Natronlauge, saurer Bichromat-, saurer und alkalischer Permanganatlösung. Zum Schlusse wurde es durch Kali und konz. Schwefelsäure getrocknet.

119 g Pinen wurden nun in einem Fraktionskolben bis fast zum Sieden erhitzt und durch den durchgeleiteten, überschüssigen Wasserstoff 2 mal langsam durch die Reduktionsröhre geschickt bei einer Temperatur von 220—230°. Die Röhre wurde in einem schon von Schenk benützten Luftbad auf die angegebene Temperatur erhitzt. Das Reaktionsprodukt hatte dasselbe Aussehen wie Pinen, nur der Geruch hatte sich verändert, er schien kampferartig.

Durch Destillation unter Anwendung eines zweikugeligen Fraktionsaufsatzes wurden folgende Teile gebildet:

a) 150—160° uncorr. 719 mm.

b) 160—165° uncorr. 719 mm: 66,5 g.

c) Der Rückstand war unwesentlich.

Fraktion 160—165° wurde noch einmal destilliert. Es gingen dann über von 160—162° (uncorr.) einige Tropfen von 162—165° 63,5 g.

Um aus der Fraktion 162—165° das darin noch enthaltene Pinen zu entfernen, schüttelte ich mit einprozentiger soda-

alkalischer Permanganatlösung so lange in der Kälte durch, bis die Färbung ca. $^1/_2$ Stunde lang bestehen blieb. Alsdann wurde mit Wasserdampf destilliert, der übergegangene Kohlenwasserstoff getrocknet und über Natrium destilliert.

158—162° (uncorr. 750 mm): kleine Menge
162—164° (uncorr. 720 mm): 33 g
Ausbeute = 28%.

Wie schon erwähnt, wurde diese letztere Fraktion von Schenk als Pinan betrachtet, denn dieses Produkt verhält sich wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$; Siedepunkt und Dichte stimmen mit den Angaben von Sabatier und Senderens überein, und auch die von ihm beobachtete Molekularrefraktion von 44,41 kann mit dem berechneten Wert von 43,98 noch vereinbart werden. Schenk berechnete allerdings die Molekularrefraktion nach den jetzt nicht mehr angewandten Atomrefraktionen von Conrady zu 44,29.

Ich bestimmte nun auch die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften meines Hydrierungsproduktes.

Analyse: 0,1781 g Substanz gaben 0,5641 g CO_2
0,2101 g H_2O
0,2465 g Substanz gaben 0,7832 g CO_2
0,2908 g H_2O
0,2067 g Substanz gaben 0,6583 g CO_2
0,2419 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,87% C, 13,13% H
Gefunden: 86,39% C, 13,20% H
86,66% C, 13,20% H
8684% C, 13,08% H

$D^{17,5}_4 = 0{,}8519$
$n_D = 1{,}45952$

Hieraus ergibt sich
M. R. = 44,37 (Ber. 43,98).

Diese Konstante zeigt also in Übereinstimmung mit dem von Schenk gefundenen Wert ein beträchtliches Plus gegenüber dem berechneten.

Die optische Drehung betrug im 10 cm Rohr bei 18°
13° 43' nach links.

$$[\alpha]_D = -\frac{13{,}72^0}{0{,}8519} = -16{,}10^0$$

Die physikalischen Eigenschaften meiner Substanz stimmen also mit den von Schenk angegebenen genügend überein, und lassen auch die Annahme zu, daß das Hydrierungsprodukt aus einem gesättigten bicyklischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, dem Pinan besteht.

Vom chemischem Verhalten dieses Hydrierungsproduktes untersuchte ich nur das zu konz. Schwefelsäure näher. Schenk gibt nämlich darüber an, daß konz. Schwefelsäure Pinan unter Dunkelfärbung vollständig zerstört.

Behandlung des Hydrierungsproduktes mit konz. Schwefelsäure.

5 g wurden zu 25 g konz. Schwefelsäure gegeben. Beim Schütteln in der Kälte färbte sich die Säure gelb und nach dreitägigem Stehen dunkel, auch machte sich der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Der größte Teil des Kohlenwasserstoffs war noch als Ölschicht vorhanden. Ich erwärmte nun unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbad 2 Stunden auf 80° und trennte das Öl von der schwarzen schwefelsauren Lösung. Das Öl wurde mit frischer Schwefelsäure, dann mit Wasser und Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Es ging hiebei fast alles wieder zwischen 162—164° über.

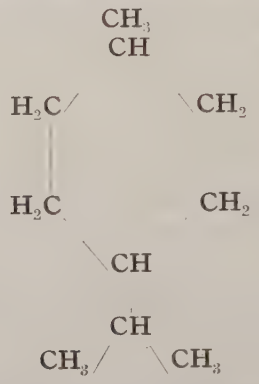
Analyse: 0,2272 g Substanz gaben 0,7184 g CO_2
0,2803 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{20}$: 85,62% C, 14,38% H
Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,87% C, 13,13% H
Gefunden: 86,22% C, 13,80% H

Das Reaktionsprodukt war also wasserstoffreicher geworden. Die Schwefelsäure hatte zugleich oxydierend (Auftreten von SO_2) als auch reduzierend gewirkt. Am nächstliegenden war nun die Annahme, daß unter Sprengung des Vierrings durch die Säure ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, vielleicht das Hexahydrocymol entsteht. Es war ja nicht anzunehmen, daß der Vierring des Pinens schon bei der Reduktion gelöst worden ist. Dies hätte durch die Analyse und die physikalischen Konstanten zum Ausdruck kommen müssen.

Die Analysenwerte des mit Schwefelsäure behandelten Produktes waren ungefähr in der Mitte zwischen $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$. Ich versuchte nun durch längeres Behandeln mit konz.

Schwefelsäure zu einem reinen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ zu gelangen. Von dem eventuell entstehenden p-Menthan wird ja



auch angegeben[1]), daß es gegen konz. Schwefelsäure sehr beständig ist.

Zu diesem Zweck wurden 16 g Hydrierungsprodukt 5 mal in der obenbeschriebenen Weise mit je der 5fachen Menge konz. Schwefelsäure behandelt, und das übrig gebliebene Öl gereinigt und destilliert.

159—162° (uncorr. 720 mm): 2,5 g
162—164° (uncorr. 720 mm): 5 g
Rückstand blieb nicht.

Analyse der Fraktion 162—164°

0,2238 g Substanz gaben 0,7054 g CO_2
0,2781 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,87% C, 13,13% H
Berechnet für $C_{10}H_{20}$: 85,62% C, 14,38% H
Gefunden: 85,96% C, 13,90% H

Der Wasserstoffgehalt ist also nur noch wenig gestiegen und ist für einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ noch um ca 0,5% zu niedrig.

Von Interesse war noch die Bestimmung der optischen Drehung. p-Menthan muß zwar inaktiv sein, doch würde die Tatsache, daß das Produkt inaktiv ist, noch kein Beweis dafür sein, daß wirklich diese Substanz entstanden ist, denn die starke Schwefelsäure kann ja leicht Racemisierung bewirkt haben.

[1]) Berkenheim B. 25 S. 686.

Das Produkt drehte im 10 cm Rohr bei 19°
3° 5' nach links.

Es hat also starke Abnahme der Drehung stattgefunden.

Um nun die Eigenschaften des reinen Hexahydrocymols, über die in der Literatur nur wenige Angaben vorhanden sind, näher kennen zu lernen, stellte ich Menthan, und zwar auf verschiedenen Wegen her.

1. Nach Jünger und Klages[1]).

Diese Methode beruht auf der Reduktion des Menthylchlorides durch Natrium und Alkohol.

Zur Herstellung des Menthylchlorides wurden 50 g Menthol (Kahlbaum) in 40 g Petroläther gelöst und hiezu 75 g feingepulvertes Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen unter Schütteln und Kühlen in einer Kältemischung zugegeben. Dann wurde noch kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und hierauf zur Zersetzung des gebildeten Phosphoroxychlorids auf Eis gegossen und längere Zeit mit Eiswasser geschüttelt. Das zurückbleibende Öl wurde mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Bei der Destillation des Rohproduktes unter gewöhnlichem Druck spaltete sich nämlich viel Salzsäure ab unter Bildung eines Menthens[2]).

Nach zweimaliger Destillation gingen 46,5 g bei 90,3 — 92,5° und 14,5 mm über. Ausbeute = 85%.

Chlorbestimmung:

0,4212 g Substanz gaben 0,3481 g Ag Cl
0,3694 g Substanz gaben 0,3060 g Ag Cl
Berechnet für $C_{10}H_{19}$ Cl: 20,30% Cl
Gefunden: 20,43% Cl
20,47% Cl

Das spezifische Gewicht wurde bei Präparaten verschiedener Darstellung gefunden zu[3])

$D^{15}_4 = 0{,}9451$
$D^{15}_4 = 0{,}9464$

Zum Zwecke der Reduktion wurden 20 g Menthylchlorid in 85 g absolutem Alkohol in einem mit Rückflußkühler ver-

[1]) B. 29 S. 317.
[2]) B. 27 S. 1636 [1894] Anmerkung.
[3]) Vergl. B. 25 [1892] S. 686. B. 28 [1895] S. 1618.

sehenen Kolben gelöst, und allmählich in die heiße Lösung 12 g Natrium in Stücken von ca. 1 g eingetragen. Es entwickelte sich viel Wasserstoff und es schied sich ein weißer Niederschlag aus, der anfangs aus Kochsalz und dann hauptsächlich aus Natriumalkoholat bestand. Zur vollständigen Lösung des Metalls wurde noch auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit Wasser verdünnt. Das abgeschiedene Öl enthielt noch Chlor, weshalb die Reduktion wiederholt werden mußte. Der erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich dann als chlorfrei. Zur Entfernung von Menthenen schüttelte ich mit konz. Schwefelsäure durch, dann wurde mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destilliert, wobei fast alles (11 g) bei 164,5—165° (uncorr. 715 mm) überging. Vor- und Nachlauf betrugen nur einige Tropfen.

(Theoretische Ausbeute 13,7 g).

Analyse: 0,2365 g Substanz gaben 0,7406 g CO_2
0,3040 g H_2O
0,2115 g Substanz gaben 0,6638 g CO_2
0,2719 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{20}$: 85,62% C, 14,38% H
Gefunden: 85,41% C, 14,38% H
85,59% C, 14,38% H.

Eigenschaften des Produktes.

Der farblose leichtbewegliche Kohlenwasserstoff besaß einen eigentümlichen, wenn auch nur schwachen Geruch. Gegen Baeyersches Reagenz und gegen Brom in Eisessig erwies er sich sehr beständig, denn bei beiden Reagenzien blieb die Farbe bei tagelangem Stehen unverändert. Die Dichte wurde bei 18,3° gefunden zu:

$$D^{18,3}_{4} = 0{,}7931$$

der Brechungsindex

$$n_{D\,18,3} = 1{,}43708,$$

woraus sich die Molekularrefraktion zu

$$MR = 46{,}32$$ ergibt; berechnet ist 46,03.

Die Substanz war vollständig inaktiv.

Die Methode von Jünger und Klages liefert also in einer glatten Reaktion und in guter Ausbeute reines Menthan.

Da im Vorausgehenden versucht worden war, aus dem Hydrierungsprodukt nach Schenk durch Behandlung mit konz.

Schwefelsäure einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ zu erhalten, war es von Interesse, das Verhalten des reinen Menthans zu Schwefelsäure zu untersuchen, da sich in der Literatur keine nähern Angaben darüber finden.

Behandlung des p-Menthans mit konz. Schwefelsäure.

5,45 g Menthan wurden mit 27 g konz. Schwefelsäure geschüttelt; in der Kälte trat keine Veränderung ein. Beim Erwärmen auf 90° jedoch färbte sich die Schwefelsäure unter Entwicklung von SO_2 immer dunkler. Nach 3stündigem Erhitzen unter öfterem Umschütteln, wurde das Öl abgehoben, wie üblich gereinigt und über Natrium destilliert.

164—164,5° uncorr. 715 mm: Einige Tropfen
164,5°—165° uncorr. 715 mm: 4,20 g
Rückstand blieb nicht.

Die Gewichtsdifferenz betrug also nur 1,20 g und ist größtenteils auf mechanische Verluste zurückzuführen. Menthan wird somit von konz. Schwefelsäure in der Kälte gar nicht, beim Erwärmen auf 90° nur langsam angegriffen.

Die Eigenschaften des mit Schwefelsäure behandelten Menthans waren genau dieselben geblieben.

Auch gegen Brom in Eisessig und gegen Baeyersches Reagenz war es beständig.

Das spezifische Gewicht war

$$D^{18,3}_{4} = 0{,}7931$$

der Brechungsindex

$$n_{D\,18,3} = 1{,}43708.$$

2. Darstellung des Menthans nach Wagner[1]).

Bei der Behandlung von Menthol mit Schwefelsäure erhält man nicht, wie man erwarten sollte, ein Menthen, sondern es findet ebenso wie beim Erwärmen des Pinans mit Schwefelsäure zugleich Oxydation und Reduktion statt; durch die letztere Reaktion entsteht Menthan.

97 g Menthol wurden in 500 g konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung in kleinen Portionen eingetragen. Die Lösung färbte sich allmählich dunkelrot, gleichzeitig trat Erwärmung ein, und bald war der Geruch nach Menthol verschwunden. Auf der Oberfläche der Schwefelsäure schied sich ein farbloses Öl ab.

[1]) B. 27 [1894] S. 1638.

Ich ließ über Nacht stehen, trennte das Öl von der dunklen schwefelsauren Lösung (Geruch nach SO_2) und destillierte nach dem Reinigen und Trocknen. (Rohprodukt 48 g).

1. 163—200° (uncorr. 717 mm): 25 g
2. 200—305° (uncorr. 717 mm): geringe Menge
3. 305—350° (uncorr. 717 mm): 15 g
   bestehend aus einem dickflüssigen, nicht erstarrenden Öl, höchst wahrscheinlich einem Polymerisationsprodukt.
4. Im Kolben blieb ein zähflüssiger gelblicher Rückstand.

Fraktion 1 gab beim wiederholten Destillieren über Natrium folgende Teile:

160—163° uncorr. 717 mm: 3 g
163—165,5° uncorr. 717 mm: 16 g
165,5—168° uncorr. 717 mm: 4 g.

Die Fraktion 163—165,5° bestand aus Menthan. Die Eigenschaften waren folgende:

Der Geruch war etwas petroleumähnlich und von dem des nach Jünger und Klages hergestellten Menthans etwas verschieden.

Der Kohlenwasserstoff erwies sich als vollkommen gesättigt. Das spezifische Gewicht war

$D_4^{18,3} = 0,7956$

der Brechungsindex

$n_D^{18,3} = 1,43838$

also die Molekularrefraktion

MR = 46,28 (Ber. 46,03).

Die Ebene des polarisierten Lichtes wurde durch die Substanz nicht gedreht.

Diese Methode liefert rasch und bequem Menthan, doch ist das Produkt weniger rein, wie die Destillation zeigt und die Ausbeute viel schlechter.

3. Darstellung des Menthans nach Berkenheim[1]).

Durch Reduktion von Menthol mit Jodwasserstoff.

11 g Menthol wurden mit 47 g konz. Jodwasserstoffsäure (s = 1,96) und 1,5 g rotem Phosphor in 2 Bombenröhren verteilt 8 Stunden auf 200° erhitzt. Es hatte sich dann viel Jod ausgeschieden, und auf der dunklen Säurelösung schwamm ein

[1]) B. 25 [1892] 686.

leichtbewegliches Öl, das gereinigt und destilliert wurde. Es ging dann von 158—165° über. Da es noch eine Spur Jod enthielt, erwärmte ich es einige Zeit über Natrium und fraktionierte wieder, wobei schließlich 2 Teile gebildet wurden:

1. 160—162,5° uncorr. 717 mm: 1 g
2. 162,5—165° uncorr. 717 mm: 4 g

Die Eigenschaften der Fraktion 162,5—165° stimmten mit denen des nach den andern Methoden erhaltenen Menthans überein. Das Produkt war gesättigt, inaktiv, das spezifische Gewicht betrug $D^{18,3}_4 = 0{,}7935$

der Brechungsindex

$n_{D\,18,3} = 1{,}43688.$

Hieraus MR = 46,26.

Nach dem Siedepunkt zu schließen liefert also auch diese Methode kein so reines Menthan, wie die von Jünger und Klages.

Reduktion des Pinens nach dem Verfahren von Fokin.

Das Pinen wurde in Portionen von 50 g mit 4 g Platinschwarz[1]) in eine Flasche mit doppelt durchbohrtem Korkstopfen gebracht, durch die eine Bohrung wurde reiner Wasserstoff aus einem Gasometer oder Kipp'schen Apparat zur Verdrängung der Luft über das Pinen geleitet und hierauf die 2. Bohrung mit einem Gasstab verschlossen. Beim Schütteln der Flasche in der Maschine wurde rasch Wasserstoff absorbiert, wobei sich die Flasche auf 40—50° erwärmte.

Um ein Bild von der Absorptionsgeschwindigkeit zu geben, seien von einem Versuch die Absorptionszeiten für je 1 l Wasserstoff angegeben.

1	1 in 10'
2	1 in 8'
3	1 in 8'
4	1 in 8'
5	1 in 8'
6	1 in 8'
7	1 in 9'
8	1 in 12'
9	1 in 15'
0,2	1 in 12'
9,2	1 in 98'

Am Anfang sind die Absorptionsgeschwindigkeiten etwas kleiner, bis sich die Flüssigkeit erwärmt hat, bleiben im Maximum längere Zeit konstant und nehmen dann langsam ab.

[1]) Dasselbe war von Herrn Dr. P. Lipp nach O. Löw (B. 23, S. 289) hergestellt worden u. wurde mir in freundlichster Weise zur Benützung überlassen.

Wie auch Vavon angibt, ist das Ende der Reaktion leicht zu erkennen, denn alsdann sinkt die bis dorthin noch ziemlich beträchtliche Absorptionsgeschwindigkeit in kurzer Zeit auf fast Null. In einem beobachteten Beispiel wurden in einer Minute noch 120—130 Blasen absorbiert, 2 Minuten später nur mehr 14 und kurze Zeit darauf war die Absorptionsgeschwindigkeit fast Null.

Bei einigen Versuchen wurde die absorbierte Menge Wasserstoff durch folgende Vorrichtung genau bestimmt:

Zwei mit einer Marke am Hals versehene, umgekehrt gestellte Literkolben wurden aus einem Kipp'schen Apparat abwechslungsweise mit reinem Wasserstoff gefüllt, und dann der Wasserstoff durch Wasser aus einem auf höhern Niveau befindlichen Gefäß in die Absorptionsflasche gedrückt. Auf diese Weise wurde der Wasserstoff immer unter demselben Druck gemessen und zwar betrug derselbe 720 mm Quecksilber- und 280 mm Wassersäule. Die Temperatur war 18°.

72,3 g Pinen erforderten so bei einem Versuch 13,35 l Wasserstoff unter den angegebenen Bedingungen statt der berechneten 13,05 l. Die zuviel verbrauchten 0,3 l sind wahrscheinlich durch Diffusionsverluste bedingt.

Es konnte schon aus der Menge des verbrauchten Wasserstoffs geschlossen werden, daß die Hydrierung vollständig verlaufen war. In der Tat war das Reaktionsprodukt gegen Baeyersches Reagenz beständig. Bei 20' langem Schütteln konnte keine Abnahme der Färbung beobachtet werden. Im Verhalten zu einer Lösung von Brom in Eisessig ist der Unterschied zwischen Pinen und Pinan noch schärfer, denn während Pinen sofort entfärbt, bleibt beim Pinan die Farbe des Broms stundenlang bestehen.

Bei der einen Darstellung des Pinans wurde das als Ausgangsmaterial beschriebene Pinen vom

KP 154,5—156,5° (uncorr. 717 mm)
und $[\alpha]_D = -38{,}03^0$ benützt.

Das aus 245 g Pinen erhaltene Hydrierungsprodukt wurde aus einem gewöhnlichen Fraktionskolben langsam destilliert (716 mm).

1. 163—164,8° uncorr.:	10 g
2. 164,8—165,8°	228 g
3. 165,8—166,2°	6 g
	242 g

Analyse der Fraktion 164,8—165,8°
0,2398 g Substanz gaben 0,7616 g CO_2
0,2802 g H_2O
Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,87% C; 13,13% H
Gefunden: 86,60% C; 13,07% H

Bei einer 2. Darstellung wurde das Pinen vom KP 153 bis 155° und der Drehung von — 31° 1' im 10 cm Rohr als Ausgangsmaterial verwendet. Das Reaktionsprodukt aus 220 g Pinen wurde unter Anwendung eines dreikugeligen Fraktionsaufsatzes destilliert:

163—164,4° uncorr. 717 mm:	14 g
164,4—164,7°	200 g
164,7—165,1°	2 g
	216 g

Bemerkenswert ist hier der sehr konstante Siedepunkt der Hauptfraktion.

Physikalische Eigenschaften des Pinans nach Vavon.

Zur Bestimmung derselben diente das Pinan der 1. Darstellung vom KP 164,8—165,8.

Das spezifische Gewicht wurde mit dem Sprengelschen Pyknometer bestimmt.

Gewicht des Wassers bei 20° = 3,2194 g
Gewicht des Pinans bei 20° = 2,7616 g
Spez. Gewicht des Wassers bei 20° = 0,9982 g

$$D^{20}_4 = \frac{2{,}7616}{3{,}2194}\,(0{,}9982-0{,}0012) + 0{,}0012$$

$$D^{20}_4 = 0{,}8565.$$

Der Brechungswinkel betrug bei 20°
= 44° 36'
der Brechungsindex $n_{D\,20} = 1{,}46211$;
die Molekularrefraktion ergibt sich zu

$$MR = \frac{(1{,}46211^2-1).}{(1{,}46211^2+2).}\,\frac{138{,}14}{0{,}8565}$$

$$MR = 44{,}35.$$

Nach den neuesten Bestimmungen der Atomrefraktionen von Eisenlohr[1]) für

$$C = 2{,}418$$
$$\text{und } H = 1{,}100$$

berechnet sich für $C_{10}H_{18}$

$$MR = 43{,}98.$$

Ebenso wie das nach Sabatier und Senderens erhaltene Hydrierungsprodukt, so zeigt also auch das nach der Methode von Fokin hergestellte Pinan eine erheblich größere Molekularrefraktion als die berechnete. (0,37 zu hoch). Zur Erkennung ob eine unzweifelhafte Exaltation vorliegt, ist aber weniger die Molekularrefraktion als die spezifische Refraktion einer Substanz geeignet, da bei dieser der Fehler vom Molekulargewicht unabhängig ist[2]).

$$\text{Spezifische Refraktion} = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\ D}$$

Zum Vergleich dient ihr 100facher Wert. Derselbe beträgt für mein Pinan

$$\frac{1{,}46\ 211^2 - 1}{(1{,}46\ 211^2 + 2).\ 0{,}8565} = 32{,}11$$

Berechnet dagegen ist 31,84

Da das Plus somit 0,27 beträgt, so steht der gefundene Wert ungefähr noch an der zulässigen Fehlergrenze.

Worauf nun der hohe Wert der Molekularrefraktion zurückzuführen ist, ist zweifelhaft. Es wurde ja nicht von einem aus dem Nitrosochlorid regeneriertem Pinen ausgegangen, es ist daher nicht ausgeschlossen, daß eine kleine Beimengung der Grund ist. Ob der im Pinen, und somit auch im Pinan angenommene Vierring eine Exaltation bedingt, kann aus dem obengenannten Grunde nicht sicher geschlossen werden; unmöglich wäre dies ja nicht. Für Trinnthylenringe sind Exaltationen nachgewiesen; und Auwers und Eisenlohr machen in der erwähnten Abhandlung auch die Angabe: „Ob auch Tetramethylenderivate optische Exaltationen aufweisen, ist noch zweifelhaft, auf keinen Fall werden sie bedeutend sein."

Polarimetrische Bestimmung.

Die Drehung im 10 cm Rohr bei 20° wurde $= -16^0\,12'$ gefunden. Spezifische Drehung $[\alpha]_D = -18{,}90^0$.

[1]) Ph. Ch. 75, S. 585 [1910].

[2]) Auwers und Eisenlohr B. 43, S. 806.

Diese letztere Konstante hatte sich also durch die Hydrierung fast genau auf die Hälfte erniedrigt. (Von 38,03° auf 18,90°).

Es ist ja fast allgemein der Fall, daß die hydrierten Kohlenwasserstoffe ein geringeres Drehungsvermögen besitzen als die ungesättigten, aus denen sie erhalten wurden.

Aus den physikalischen Eigenschaften und der Analyse des Hydrierungsproduktes geht also hervor, daß dasselbe aus einem gesättigten bizyklischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, dem Pinan besteht.

Der Siedepunkt des Pinans liegt, abweichend von der Regel, daß durch den Eintritt von Wasserstoff der Siedepunkt sinkt, höher als der des Pinens, und selbst noch etwas höher als der des semicyklischen, des β-Pinens.

Semmler[1]) nimmt daher an, daß das Hydrierungsprodukt von Sabatier und Senderens, das den gleichen Siedepunkt wie das Pinan von Vavon besitzt, nicht mehr die gleiche Anordnung der Kohlenstoffatome zeigt, wie das Pinen, daß also tiefer gehende Veränderungen stattgefunden haben. Aber abgesehen davon, daß später noch ber Beweis für die Konstitution meines Pinans erbracht wird, haben einige neueren Untersuchungen in der Terpenreihe gezeigt, daß sich durch die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Siedepunkt auch erhöhen kann. So gibt Kampfen das um 7° höher siedende Isokampfan[2]), das α- und β-Thujen[3]) das Thujan, dessen Siedepunkt 5—6° höher liegt.

Durch einen Versuch stellte ich fest, daß sich Pinan unverändert über Natrium destillieren läßt.

50 g Pinan vom KP. 164,8—165,8° wurden $^1/_2{}^h$ über Natrium zum Sieden erhitzt, wobei sich der Kohlenwasserstoff gelblich trübte. Bei der Destillation ging alles über

von 165—165,7°: 48 g.

Analyse: 0,2166 g Substanz gaben 0,6887 g CO_2
0,2526 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,87% C, 13,13% H
Gefunden: 86,70% C, 13,04% H

[1]) Semmler, Äth. Öle B. II S. 175.
[2]) P. Lipp Dissertation. A. 382, S. 265. Universität Erlangen 1910.
[3]) Tschugajew und W. Formin. C. r. 151, 1058—62. C. 1911 II. 313

Das spezifische Gewicht war:

$D^{20}_4 = 0{,}8562,$

der Brechungsindex

$n_{D\,20} = 1{,}46211,$

und die Molekularrefraktion = 44,35.

Diese Konstanten hatten sich also nicht verändert.

Behandlung des Pinans mit Permanganat.

Die Hydrierung war zwar vollständig verlaufen, doch war es von Interesse, ob ein mit Permanganat behandeltes Pinan noch dieselben Eigenschaften zeigen würde, was eine Stütze für die Einheitlichkeit des Produktes wäre.

122,3 g Pinan (KP 164,8—165,8°) wurden mit 200 cm sodaalkalischer zweiprozentiger Permanganatlösung $^1/_2{}^h$ lang geschüttelt. Dabei wurde nur wenig Permanganat verbraucht, der Rest wurde mit schwefliger Säure zerstört. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert und das Öl nach dem Reinigen und Trocknen rektifiziert. (6 = 716 mm)

165—165,5°	corr.:	4 g
165,5—166°	corr.:	104 g
166—166,2°	corr.:	3 g
		111 g

Analyse der Hauptfraktion.

0,1910 g Substanz gaben	0,6073 g	CO_2
	0,2248 g	H_2O
0,2939 g Substanz gaben	0,9341 g	CO_2
	0,3465 g	H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{18}$:	86,87% C,	13,13% H
Gefunden:	86,72% C,	13,16% H
	86,72% C,	13,19% H

Das spezifische Gewicht betrug

$D^{20}_4 = 0{,}8562,$

der Brechungsindex

$n_{D\,20} = 1{,}46201.$

Das Pinan hatte sich also in seinen Eigenschaften nicht verändert.

Behandlung des nach Vavon hergestellten Pinans nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens.

Obwohl die, einerseits nach der Methode von Fokin, und andererseits nach der von Sabatier und Senderens hergestellten Hydrierungsprodukte große Übereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften zeigten, und obwohl letztere darauf hindeuteten, daß in beiden Fällen ein einheitlicher Kohlenwasserstoff, das Pinan vorlag, so war es doch nicht ausgeschlossen, daß Pinen bei der Behandlung nach Sabatier und Senderens eine, wenn auch nur teilweise tiefergehende Veränderung erleidet. Schenk hatte ja auch eine Temperatur von 220—230° angewandt, und beim Erhitzen auf 275°, in geschlossenen Röhren wird Pinan schon in Dipenten umgelagert[1]). Auch konnte primär gebildetes Pinan noch weiter verändert werden. Am leichtesten konnte ich mir Klarheit verschaffen, indem ich das nach Vavon hergestellte Pinan noch weiter nach der Methode von Sabatier und Senderens behandelte.

Bei der Ausführung dieses Verfahrens benützte ich die Anordnung von Surabekoff[2]). Als Reduktionsröhre wurde eine mit Nickelbimsstein gefüllte Glasröhre verwendet, die schon früher zur Reduktion von Pinen nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens gedient hatte. Die Länge betrug 1 m, die der Nickelbimssteinschicht 80 cm, die lichte Weite 2,5 cm. Die Röhre wurde mittels Korkstopfen in eine 85 cm lange Eisentrommel eingefügt, die gerade in einen Verbrennungsofen paßte. Bei dieser Anordnung war die wirksame Fläche des Katalisators größer als bei der nach Schenk, die Wirkungsweise also kräftiger.

Die teilweise oxydierten Nickelbimssteine wurden zuerst bei 300—320° so lange mit reinem Wasserstoff reduziert, bis sich nach längerem Durchleiten in der abgekühlten Vorlage kein Wasser mehr verdichtete. Dann war es noch nötig, die Aktivität des Nickels zu prüfen. Zu diesem Zweck führte ich zuerst die Hydrierung von reinem Benzol nach den Angaben von W. Henle aus[3]).

---

[1]) Semmler, Äth. Öle B. II, S. 174.

[2]) Dissertation, Technische Hochschule München 1909.

[3]) W. Henle, Anleitung für das organisch präparative Praktikum. Leipzig 1909, S. 79.

In 3h waren 31,5 g Benzol mit überschüssigem Wasserstoff über das Nickel geleitet worden, und in der eisgekühlten Vorlage hatten sich 32,5 g Hydrierungsprodukt angesammelt. Nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure und der üblichen Reinigung wurden 26 g reines Hexahydrobenzol erhalten (Ausbeute 77%). Die Wirksamkeit des Nickels war also noch ausgezeichnet.

Das zur Verwendung kommende Pinan wurde zuerst noch über metallischem Natrium destilliert, da es schon längere Zeit gestanden hatte. Von 65 g gingen hiebei 59 g zwischen den engen Grenzen von 164,8—165,1° (uncorr. 729 mm) über.

20 g dieser Fraktion wurden jetzt 2 mal bei 200—205° durch die Reduktionsröhre mit überschüssigem Wasserstoff geleitet, so dass alle 3—4 Sekunden ein Tropfen überdestillierte. Der Geruch des Destillates hatte sich stark verändert, und bei der Destillation zeigte dasselbe einen sehr unkonstanten Siedepunkt.

Nach fünfmaligem genauen Fraktionieren zerfiel es in folgende Teile:

a)	135—150°	(uncorr. 723 mm)	0,80 g
b)	150—155°	„ „	1,00 g
c)	155—160°	„ „	2,60 g
d)	160—162°	„ „	6,00 g
e)	162—164°	„ „	6,00 g
f)	164—165,5°	„ „	2,00 g
			18,40 g

Das sehr konstant siedende Pinan hatte also eine sichtliche Veränderung erlitten.

Analyse der Fraktionen.

Fraktion	Substanzmenge	CO_2 g	H_2O g	C%	H%
Ber. für $C_{10}H_{18}$	—	—	—	86,87	13,13
Ber. „ C_9H_{16}	—	—	—	86,96	13,02
a. 135—150°	0,1894	0,6026	0,2215	86,76	13,08
b. 150—155°	0,2107	0,6710	0,2481	86,86	13,17
c. 155—160°	0,2155	0,6849	0,2493	86,68	12,94
d. 160—162°	0,2017	0,6414	0,2387	86,72	13,24
e. 162—164°	0,1778	0,5662	0,2098	86,85	13,20
f. 164—165,5°	0,2165	0,6870	0,2502	86,54	12,93

Die Zusammensetzung aller Fraktionen stimmt also ziemlich genau auf den Wert $C_{10}H_{18}$. Die Analyse zeigt vor allem, daß eine weitere Reduktion des Pinans, vielleicht unter Aufspaltung des Vierrings zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ nicht stattgefunden hat. Doch ist es ziemlich ausgeschlossen, daß auch in der schon bei 135—150° siedenden Fraktion ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ vorliegt, dieser müßte einen höhern Siedepunkt besitzen. Es muß hier eine Verkleinerung des Moleküls stattgefunden haben. Vielleicht ist ein Methyl als CH_4 abgespalten worden und es hat sich C_9H_{16} gebildet. Eine Verkleinerung des Moleküls mußte auch mit einem Sinken des spezifischen Gewichtes verbunden sein.

Fraktion e (162—164) $D^{20}_4 = 0{,}8446$
„ d (160—162) „ $= 0{,}8409$
„ c (155—160) „ $= 0{,}8357$

In der Tat fällt das spezifische Gewicht mit dem Siedepunkt.

Es war aber nicht ausgeschlossen, daß Pinan schon durch Erwärmen auf 200° für sich allein schon eine Veränderung erleidet, obwohl dies bei der gesättigten Natur und der großen Beständigkeit dieser Substanz ziemlich unwahrscheinlich war.

10 g Pinan wurden in eine Bombenröhre eingeschlossen, nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, und dann 5h auf 200° erhitzt. Das Volumen und das Aussehen der Flüssigkeit waren das gleiche geblieben. Bei der Destillation ging das Produkt innerhalb folgender Grenzen über:

b = 716 mm
163—164° uncorr. 0,5 g
164—164,5° „ 8 g
164,5—165° „ 1 g

Das Pinan war also bei diesem Versuch nicht verändert worden.

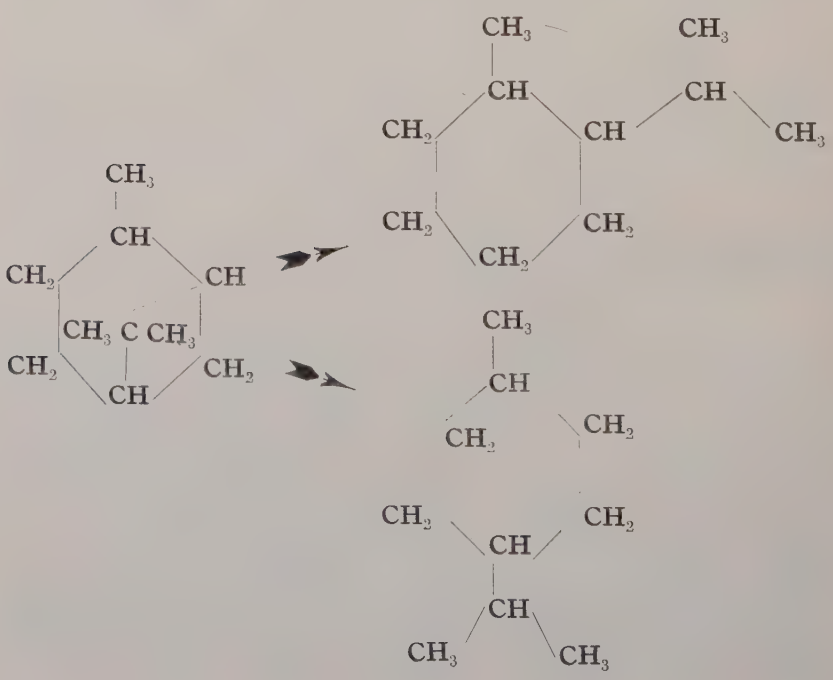
Somit hatte sich gezeigt, daß Pinan bei der Behandlung nach Sabatier und Senderens eine tiefergehende Veränderung erleidet. Dieses Hydrierungsverfahren kann also aus Pinen kein reines Produkt, das Pinan liefern. Es könnte zwar noch der Einwand gemacht werden, daß ich für das von mir verwendete Pinen keine völlige Garantie für Reinheit gehabt habe, da dasselbe nur durch Fraktionieren aus Terpentinöl gewonnen wurde. Es könnte also eine kleine Beimengung die Ver-

änderung des Pinans bei der Behandlung nach Sabatier und Senderens verursacht haben; doch wäre es unwahrscheinlich, denn das nach den Verfahren von Fokin hergestellte Pinan besaß einen so konstanten Siedepunkt, daß die Einheitlichkeit nicht bezweifelt werden kann.

Reduktion des Pinans mit Jodwasserstoff.

Wie schon in der Einleitung angegeben wurde, war die Hydrierung des Pinens durch Erhitzen mit Jodwasserstoff schon öfter ausgeführt worden. Als Hauptprodukte entstehen dabei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$, die wahrscheinlich der monocyklischen Reihe angehören und die man durch lange Behandlung mit Jodwasserstoff schließlich in die Methankohlenwasserstoffe überführen kann. Infolge der umlagernden Wirkung der Jodwasserstoffsäure und der angewandten hohen Temperatur waren die erhaltenen Produkte wohl nie einheitlich, wie ja auch die beträchtlichen Siedeintervalle zeigen.

Analog wie beim Pinen konnte man auch erwarten, daß das Pinan bei dieser Behandlung unter Sprengung des Vierrings ein Menthan (o oder p) liefern würde.



Auch Schenk hat mit seinem Produkt die Reduktion mit Jodwasserstoff ausgeführt.

Durch vierstündiges Erhitzen auf 200° erhält er neben unverändertem Pinan eine gleich große Fraktion 153—158°, die er auf Grund von Analysen für Hexahydrocymol hält. Dies kann aber unmöglich richtig sein, denn p-Menthan siedet unter den dort angegebenen Bedingungen bei 165°, auch stimmt der Brechungsindex nicht auf Menthan.

Ich führte nun die Reduktion mit dem nach Fokin hergestellten Pinan nach den Angaben von Schenk aus.

Je 5 g Pinan wurden mit 20 g Jodwasserstoffsäure (s = 1,96) und 1,5 g rotem Phosphor in 2 Bombenröhren $3^1/_2{}^h$ auf 205° erhitzt. Am obern Teil der Röhren hatten sich schöne Kristalle von Jodphosphonium abgesetzt, der Inhalt hatte sich um ca. 2 ccm verringert. Jod hatte sich nicht ausgeschieden, der Phosphor war verschwunden. Die eine Röhre wurde geöffnet, die oben schwimmende farblose Ölschicht gewaschen, getrocknet und destilliert.

Bei 158° begann die Destillation und fast alles ging bei 163—165° über, dabei spaltete sich etwas Jodwasserstoff ab, und das Destillat färbte sich durch Jod violett. Ich erwärmte daher das ganze Produkt einige Zeit über metallischem Natrium. Bis auf einige Tropfen Vor- und Nachlauf ging jetzt die ganze Menge (3,8 g) bei 163—164° (uncorr. 709 mm) über und erwies sich nun als jodfrei.

Da sich der Pinangeruch gar nicht verändert hatte, bestimmte ich nur die physikalischen Konstante.

$$D^{20}_4 = 0{,}8542 \quad \begin{matrix}(\text{Pinan} = 0{,}8556)\\(\text{Menthan} = 0{,}7931)\end{matrix}$$

$$n_{D\,20} = 1{,}46101$$

$$\text{MR.} = 44{,}37$$

Pinan war also bei dieser Behandlung beinahe unverändert geblieben; es hatten sich nur geringe Mengen eines leichtzersetzlichen Jodproduktes gebildet. Dieses Resultat stimmte also mit den Angaben von Schenk nicht überein.

Aus dem 2. Rohr wurde der Überdruck herausgelassen und dann weitere 6h auf 250° erhitzt. Jetzt hatte sich ziemlich viel Jod ausgeschieden. Beim Öffnen war der Überdruck nur schwach. Das Produkt wurde wie üblich gereinigt und ge-

trocknet; es besaß Petroleumgeruch. Da es noch etwas Jod enthielt, wurde es einige Zeit über Natrium erwärmt und dann mehrmals genau fraktioniert, wobei schließlich folgende Teile erhalten wurden :

(b = 715 mm)

1.	130—150° uncorr.	0,12 g
2.	150—160° „	0,90 g
3.	160—166° „	2,50 g
4.	166—172° „	030, g

Analyse der Fraktion 160—166°

0,1501 g Substanz gaben 0,4735 g CO_2
0,1863 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,87% C, 13,13% H
„ „ $C_{10}H_{20}$: 85,62% C, 14,38% H
Gefunden: 86,03% C, 13,79% H

Es war also teilweise Reduktion eingetreten. Ich versuchte nun festzustellen ob durch längeres Erhitzen die Reaktion nicht vollständig verläuft.

Zu diesem Zweck wurden zwei Bombenröhren mit je 5,5 g Pinan, $1^1/_2$ g rotem Phosphor und 22 g Jodwasserstoffsäure 3^h auf 200° und dann 12^h auf 250—260° erhitzt. Der Überdruck war beim Öffnen gering, es hatte sich ziemlich viel Jod ausgeschieden. Das Öl wurde gereinigt, getrocknet und destilliert (Rohprodukt 10,75 g).

Da auch hier Jodwasserstoffabspaltung eintrat, wurde zuerst über Natrium erwärmt und dann 3mal langsam fraktioniert.

b = 721 mm

I.	120—150° uncorr.	0,67 g
II.	150—160° „	1,15 „
III.	160—170° „	6,80 „
IV.	170—178° „	0,90 „
		9,52 g

Fraktion I roch benzinartig, die andern nach Petroleum.

Eine Reduktion des Pinans zu einem monocyklischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ mußte besonders in einer bedeutenden Erniedrigung des spezifischen Gewichtes zum Ausdruck kommen. Dasselbe betrug für Fraktion III

$$D^{20}_4 = 0{,}8046,$$

war also von dem des Menthans nicht viel verschieden. Da das Siedeinterwall noch zu groß war, destillierte ich Fraktion III noch 2mal für sich und erhielt folgende Teile:

b = 721 mm

III a. 160—162° uncorr. 1,30 g
III b. 162—167° 4,48 „
III c. 167—170° 0,30 „

Analyse der Fraktion IIIb.

0,1413 g Substanz gaben 0,4463 g CO_2
0,1778 g H_2O

Ber. für $C_{10}H_{18}$: 86,87% C, 13,13% H
„ „ $C_{10}H_{20}$: 85,62% C, 14,38 H
Gefunden: 86,14% C, 14,07 H

Die Reduktion war also auch diesmal nicht ganz vollständig verlaufen. Ich bestimmte auch noch die physikalischen Konstanten von III b.

$D_4^{20} = 0{,}8033$
$n_{D\,20} = 1{,}44197$
$MR_D = 46{,}17$
Berechnet für $C_{10}H_{20} = 46{,}03$

Diese nähern sich ziemlich denen des Menthans.

Zum Zwecke der vollständigen Reduktion wurde der Rest von III b, zusammen mit einem Teil der Fraktion 3 (im ganzen 4,75 g) mit 25 g Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem Phosphor $1^1/_2{}^h$ auf 200° und hierauf $5^1/_2{}^h$ auf 250° erwärmt. Beim Öffnen herrschte starker Druck im Innern des Rohres, es hatte sich wieder Jod ausgeschieden. Das Reaktionsprodukt enthielt nur sehr wenig Jod und gab bei 2maligem Destillieren die Fraktionen

(b = 717 mm)

A. 150—160° 0,98 g
B. 160—165° 2,85 g
C. 165—167° 0,20 g

Analyse der Fraktion B.

0,1515 g Substanz gaben 0,4775 g CO_2
0,1904 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,87% C, 13,13% H
„ „ $C_{10}H_{20}$: 85,62% C, 14,38% H
Gefunden: 85,96% C, 14,06% H

Der Wasserstoffgehalt ist also noch etwas gestiegen, er ist zwar für $C_{10}H_{20}$ noch um 0,3% zu niedrig, doch ist nicht daran zu zweifeln, daß der größte Teil der Fraktion B aus Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{20}$ bestand. Die physikalischen Eigenschaften stimmen auch fast mit denen des Menthans überein:

$D^{20}_4 = 0{,}8019$
$n_{D\,20} = 1{,}43939$
$MR_D = 46{,}01$ (Ber 46,03)

Das Produkt war vollkommen inaktiv. In seinem chemischen Verhalten erwies es sich als gesättigt. Ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure reagierte selbst bei mäßigem Erwärmen nicht damit. Erst beim Erhitzen über freier Flamme entwickelten sich allmählich nitrose Gase und der Kohlenwasserstoff wurde langsam angegriffen.

Dieser Versuch wurde deshalb angestellt, weil Ipatiew bei der Reduktion von Pinen nach seinem Verfahren Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$ erhalten hatte, die mit dem Nitrierungsgemisch heftig reagierten[1]).

Ich untersuchte nun auch die von 150—160° siedenden Fraktionen: A, II, III a, 2. Dieselben wurden vereinigt über Natrium destilliert.

(b = 720 mm)

α 140—155° 0,60 g
β 155—160° 1,91 g
γ 160—164° 0,90 g

Analyse der Fraktion β.

0,2955 g Substanz gaben 0,6479 g CO_2
0,2566 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{18}$: 86,87% C, 13,13% H
„ „ $C_{10}H_{20}$: 85,62% C, 14,38% H
Gefunden: 85,99% C, 13,97% H

$D^{20}_4 = 0{,}7992$
$n_{D\,20} = 1{,}43888$
$MR_D = 46{,}17$ (Ber 46,03)

Also auch dieser Teil besteht wie die Fraktion 160—165° hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{20}$. Gegen Baeyersches Reagenz und gegen Brom in Eisessig war er vollkommen beständig.

[1]) B. 43 S. 3548.

Ich beschäftigte mich nun näher mit den niedrigst siedenden Anteilen, die zwar nur einen kleinen Teil des Hydrierungsproduktes ausmachten. Orloff[1]) gibt nämlich an, daß bei der Reduktion von Pinen mit Jodwasserstoff in geringer Menge auch aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und m. Xylol entstehen. Wenn sich diese Substanzen auch bei der Hydrierung des Pinans gebildet haben, so mußten sie in den erwähnten niedrig siedenden Fraktionen enthalten sein.

Fraktion 1 und α wurden vereinigt und über Natrium destilliert.

a) 70—100° uncorr. 0,2 g
b) 100—130° „ 0,2 g
c) 130—155° „ 0,4 g

Fraktion a (70—100°) wurde mit einem Gemisch von 1 g konz. H_2SO_4 und 0,7 g HNO_3 (s = 1,4) nitriert. Zuerst in der Kälte, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbad. Das Öl löste sich fast vollständig. Als ich dann unter Kühlung Wasser zugab, schied sich eine geringe Menge einer festen, dunkelgefärbten Substanz ab, die mit Äther aufgenommen wurde. Diese ätherische Lösung wurde mit Sodalösung durchgeschüttelt zur Entfernung ev. durch Oxydation gebildeter Säuren. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben Öltröpfchen, die beim Reiben mit einem Gasstab rasch erstarrten. Beim Umkristallisieren aus einigen Tropfen Alkohol schieden sich strahlig zu Büscheln verwachsene Nädelchen aus, die auf Ton abgepreßt wurden und dann scharf bei 70,5° schmolzen. Sie bestanden daher wahrscheinlich aus 2.4 Dinitrotoluol, das diesen Schmelzpunkt besitzt, und lange Nadeln darstellt, wenn auch eine Analyse wegen der geringen Substanzmengen nicht ausgeführt werden konnte.

Fraktion b (100—130°) gab beim Nitrieren die gleiche Substanz. Fraktion c (130—155°) wurde ebenso behandelt und lieferte dann eine kleine Menge eines nicht ganz einheitlichen Nitroproduktes. Beim Umkristallisieren aus Alkohol schieden sich zuerst weiße, feine Nädelchen aus, die in diesem Lösungsmittel schwer löslich waren und bei 174—176° schmolzen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sie Trinitro-m-Xylol vorstellten,

[1]) B. 16 S. 799.

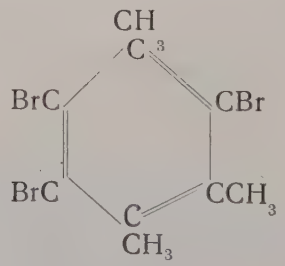
das in Alkohol schwer löslich ist, in feinen Nadeln kristallisiert u. dessen Schmelzpunkt meist zu 176—178° angegeben wird.

Im niedrigst siedenden Teil sind also aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, es war daher auch möglich, daß sich solche in den höhersiedenden Fraktionen finden würden. Um diese Frage zu entscheiden, wandte ich die Reaktion von Gustavson an,[1]) wonach aromatische Kohlenwasserstoffe bei der Behandlung mit Brom und einer Spur Aluminiumbromid leicht die entsprechenden höchst bromierten Produkte geben, in denen alles Brom im Kern sitzt. Allerdings verhalten sich wahrscheinlich die methylierten Hexamethylene ebenso[2]). Ich führte die Reaktion in der von Markownikoff angegebenen Weise aus.

Zuerst überzeugte ich mich ob die einzelnen Fraktionen wirklich dabei kristallisierte Produkte geben, was in der Tat der Fall war; dann wurden die eigentlichen Versuche ausgeführt.

1,2 g Fraktion β (155—160°)

wurden mit 3 g reinem, trockenen Brom, in dem einige mg Aluminium gelöst waren, eine Minute lang geschüttelt. Dann goß ich in eine Kristallisierschale und ließ verdunsten. Zuerst ging der Brom weg dann der größtenteils unveränderte Kohlenwasserstoff und zuletzt blieb neben etwas Öl eine kleine Menge farbloser Nadeln zurück, die abgepreßt unscharf bei 210—215° schmolzen. Durch öfteres Umkristallisieren aus Petroläther, in dem die Substanz schwer löslich war, und durch Sublimieren im Vakuum konnte der Schmelzpunkt auf 225—226° erhöht werden. Dieser Schmelzpunkt, ebenso wie die Kristallform und das sonstige Verhalten würden für Tribrompseudocumol[3]) sprechen.



[1]) B. 10, S. 971 [1877]. B. 11, S. 1251.
[2]) Markownikoff A 301, S. 187.
[3]) C. 1906 II. S. 1053.

Da eine Analyse wegen der geringen Menge der reinen Substanz nicht ausführbar war, stellte ich aus reinem Pseudocumol durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid die erwähnte Substanz her, die genau das gleiche Aussehen besaß und nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 227—228° (uncorr.) schmolz. Beim Mischen mit dem gleichen Teil des in Frage stehenden Bromproduktes wurde der Schmelzpunkt der Mischung bei 226 227° gefunden. Es scheint also, dass wirklich Tribrompseudocumol vorlag.

0,8 g Fraktion B (160—165°)

gaben bei der gleichen Behandlung anscheinend dieselbe Substanz, wenn auch der Schmelzpunkt nur auf 222—223° gebracht werden konnte.

0,6 g Fraktion IV (170—178°)

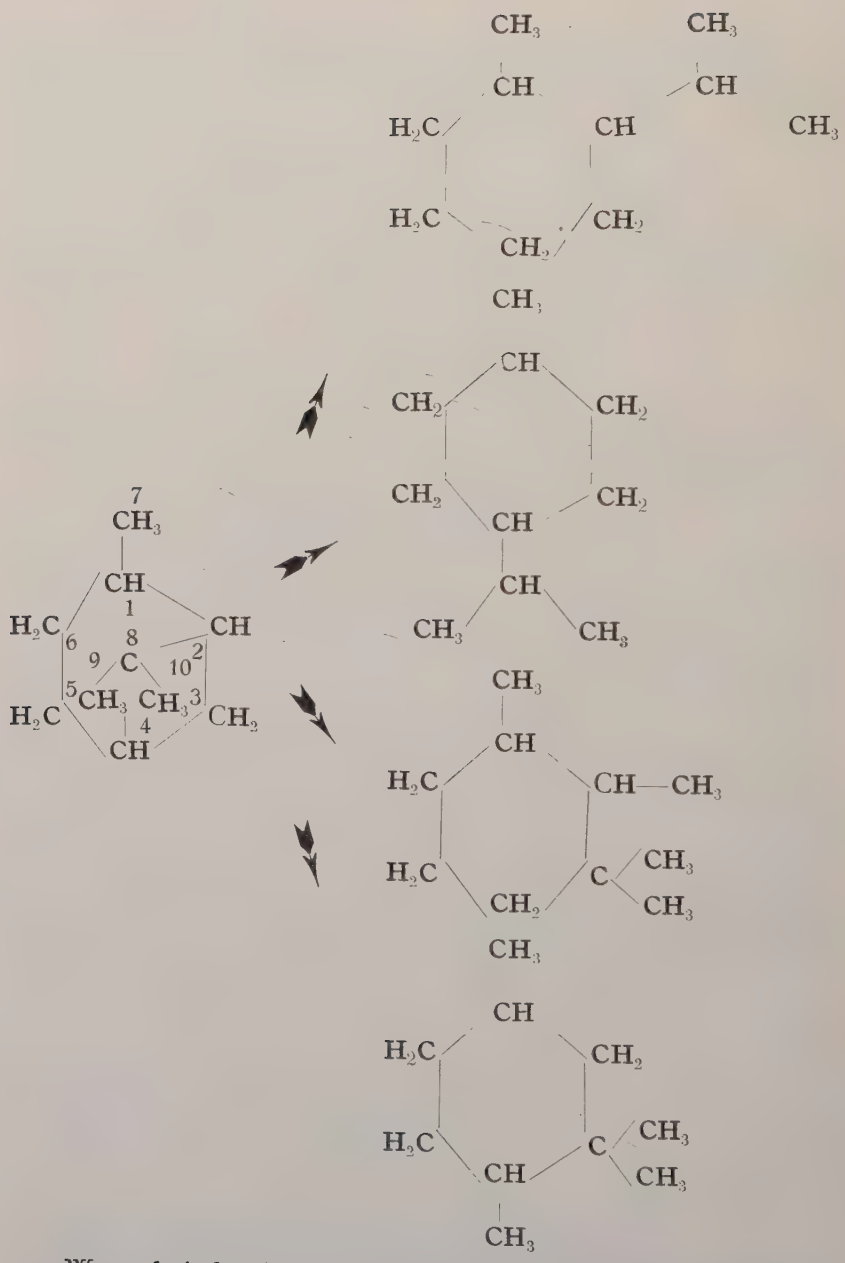
lieferten 0,26 g kristallisierte Substanz, die nach öfterem Umkristallisieren und Sublimieren im Vakuum bei 211—213° schmolz. Ein sicherer Schluß auf ihre Zusammensetzung kann nicht gezogen werden.

Bei der Reduktion des Pinans mit Jodwasserstoff bilden sich somit in der Hauptmenge Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$, die wahrscheinlich monocyklische Konstitution besitzen. In geringer Menge treten auch aromatische Kohlenwasserstoffe auf. Daß keine einheitliche Substanz vorliegt, zeigen schon die Siedeintervalle. Am einfachsten kann man das Auftreten verschiedener, isomerer Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$ durch die Annahme erklären, daß der im Pinan angenommene Vierring an verschiedenen Stellen unter Wasserstoffaufnahme gesprengt werden kann.

Wie schon Ipatiew angibt, könnten dabei o- und p-Menthan entstehen, doch ist es theoretisch auch möglich, daß Bindungsauflösung zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4, resp. 2 und 3 stattfindet.

Das Auftreten von Pseudocumol würde den letzteren Fall sehr wahrscheinlich machen, denn man könnte sich die Bildung dieser Substanz aus o- oder p-Menthan nicht erklären.

Aus Pinan könnten also die 4 Verbindungen entstehen.



Wenn bei der letzten Verbindung ein CH_3 der Isopropylgruppe abgespalten wird, die 3tertiären Wasserstoffe durch Jod ersetzt, und 3 HJ austreten, so entsteht Pseudocumol.

Ich suchte nun noch das höchst wahrscheinlich im Hydrierungsprodukt enthaltene p-Menthan näher zu charakterisieren, um es eventuell darin nachweisen zu können. Zu diesem Zweck führte ich zuerst eine Bromierung des Menthans aus.

7 g Menthan wurden mit 8 g Brom (entsprechend 2 Atomen) gemischt. In der Kälte entwickelte sich nur sehr langsam Bromwasserstoff. Ich erhitzte nur $1^1/_2{}^h$ auf 100^0, worauf die Farbe des Broms fast ganz verschwunden war. Das gereinigte und getrocknete farblose Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert.

1. $50—60^0$: 14 mm: ca. $^2/_3$ bestand aus unverändertem Menthan.

2. $60—120^0$: einige Tropfen enthielt nur Spuren von Brom.

3. Dunkler Rückstand, der beim Erhitzen auf 185^0 fast nichts mehr abgab, es trat nur Schäumen ein, wahrscheinlich durch Abspaltung von HBr.

Die Hauptmenge des Menthans blieb also unverändert, Monobromid bildete sich nicht in bemerkenswerter Menge, sondern nur Polybromide.

Oxydation des Menthans[1]).

Bei der Oxydation von 12 g Menthan mit 27 g Permanganat (entsprechend 3 Atom O) in Eisessiglösung wurde neben Kohlensäure von neutralen Oxydationsprodukten nur Aceton nachgewiesen, außerdem wurde nur eine geringe Menge eines amylacetatähnlichen riechenden Ketons erhalten, das ein bei 174 bis 175^0 schmelzendes, in Nadeln kristallisierendes Semikarbazon lieferte, von dem jedoch wegen der geringen Menge keine Analyse gemacht werden konnte.

Die bei der Oxydation entstandenen Säuren wurden durch Wasserdampfdestillation in flüchtige und nichtflüchtige getrennt; die ersteren besaßen starken Fettsäuregeruch. Eine Trennung resp. Identifizierung ist nicht gelungen, auch nicht mit Hilfe der Salze.

Oxydation des Pinans mit Kaliumpermanganat.

Infolge seiner gesättigten Natur erweist sich Pinan gegen Permanganat ziemlich beständig. Von einer wässrigen ca. $10^0/_0$ Lösung wird Pinan sowohl in neutraler, als auch in schwach-

[1]) Vergl. A. 268, S. 227.

saurer oder mit Natronlauge alkalisch gemachter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam angegriffen. Eine Oxydation bei ca. 100° schien wenig aussichtsvoll, da auch hier die Reaktion noch ziemlich langsam verläuft. Eine schwach violette, sodaalkalische Lösung von Permanganat wurde durch einige Tropfen Pinan erst nach 10' entfärbt. Auch würde der Abbau bei dieser Temperatur wahrscheinlich zu weit gehen. Schenk hatte auf diese Weise aus seinem Produkt nur Kohlensäure, Essig- und Oxalsäure als Oxydationsprodukte erhalten können.

Von siedender Aceton-Permanganatlösung wird Pinan nur sehr langsam oxydiert, sehr rasch verläuft die Reaktion jedoch, wenn man Pinan in Eisessig löst und mit feingepulvertem Permanganat durchschüttelt. Es findet hiebei beträchtliche Selbsterwärmung statt.

Von mehreren Oxydationsversuchen sei nur einer näher beschrieben.

In einer ca. 2 l fassenden Glasflasche, die unten noch einen seitlichen Tubus besaß, wurden 70 g Pinan in 350 g Eisessig gelöst. Dann wurde etwas sehr fein gepulvertes Permanganat eingetragen, die Flasche verschlossen, durch den seitlichen Tubus ein Thermometer gesteckt und die der Länge nach eingespannte Flasche in der Maschine geschüttelt. Der Eintritt der Reaktion wurde bald durch eine Erhöhung der Temperatur angezeigt. Ich ließ dieselbe aber immer nur auf ca. 28° steigen und kühlte dann die Flasche durch kaltes Wasser wieder auf 15° ab. Das Permanganat wurde in Portionen von ca, 15 g zugefügt, bis im ganzen 161 g (entsprechend 3 Atomen Sauerstoff) verbraucht waren. Als etwa die Hälfte eingetragen war, wurde der Eisessig durch das gebildete Wasser verdünnt und es schied sich ein Teil des in Eisessig ziemlich schwer löslichen Pinans im Öltropfen ab. Ich gab daher noch 150 g Eisessig zu. (Im ganzen also 500 g). Da die Oxydation gegen Fnde etwas träger verlief, kühlte ich nicht mehr ab, sondern hielt die Temperstur bei 30° konstant. Die Dauer betrug 3 h. Ich verdünnte dann mit Wasser und gab unter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge (333 g) Natronlauge zu. Die schwach alkalische Lösung wurde über Nacht stehen gelassen zur Zersetzung event. gebildeter Säureanhydride oder Laktone. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert.

A. Flüchtige neutrale Oxydationsprodukte.

Mit dem Wasser ging ein kampferartig riechendes Öl über. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit fast geruchlos war (ca. 2 l Destillat). Das Öl wurde vom Wasser abgehoben, die wässrige Lösung mit Kochsalz gesättigt und 5 mal ausgeäthert. Öl- und Ätherextrakt wurden vereinigt, (37 g = 53% des Pinans) mit frisch ausgeglühtem Natriumsulfat entwässert und 2 mal im Vakuum fraktioniert.

1. $51-52^0-54^0$; 13 mm: 14,6 g

Hauptmenge

Ist fast nur unverändertes Pinan, besaß aber durch eine kleine Beimengung kampferähnlichen Geruch.

2. $54-89^0$: 3 g

Ist eine Zwischenfraktion und wurde nicht näher untersucht.

3. $89-95^0$: 11,8 g

Ziemlich dickflüssiges farbloses Öl von Kampfergeruch. Nach einigem Stehen begann an einem Punkte die Kristallisation (Nadeln), die sich langsam durch die ganze Menge fortsetzte. Die Substanz wurde dann halbfest.

4. $95-105^0$: 4,1 g

Verhielt sich ebenso, doch schieden sich die Kristalle hier reichlicher aus; die letzten Anteile erstarrten schon im Kühlrohr. (Ich machte auch die Beobachtung, daß die Substanz im Vakuum leicht in Nadeln sublimiert).

5. Rückstand: 1,5 g gelblich zähflüssig, erstarrte nicht, wurde verworfen.

Fraktion 3 und 4.

Die feste Substanz schien in beiden Teilen die gleiche zu sein. Ich vereinigte daher beide Fraktionen.

Analyse: 0,3452 g Substanz gaben 0,9821 g CO_2
0,3425 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$: 77,85% C, 11,77% H
„ „ $C_9H_{16}O$: 77,07% C, 11,51% H
„ „ $C_{10}H_{16}O$: 78,94% C, 10,52% H
Gefunden: 77,59% C, 11,10% H

Die Analyse zeigt also, daß in das Molekül des Pinans ungefähr 1 Atom Sauerstoff eingetreten ist.

Ich suchte nun den flüssigen Teil und festen Teil der beiden Fraktionen zu trennen und den letzteren rein zu erhalten. Zu diesem Zweck kühlte ich mit Eis ab, wobei die Substanz nicht vollkommen fest wurde, sondern salbenartig blieb und saugte dann auf einem mit Eis gekühltem Siebröhrchen ab. Dasselbe war in einen mit Eis gefüllten Heißwassertrichter eingesetzt.

a. Fester Teil

betrug 4,45 g = 5,8% vom Pinan.

Um die letzten flüssigen Anteile zu entfernen, preßte ich längere Zeit zwischen Filtrierpapier in der Schraubenpresse gut aus. Der Schmelzpunkt wurde dann zu 75—77° gefunden. (Bei 73° Erweichen). Alsdann versuchte ich die Substanz durch Umkristallisieren zu reinigen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Petroläther, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig war sie jedoch zu leicht löslich. Beim Abkühlen einer wässrigmethylalkoholischen Lösung fiel die Substanz ölig aus. Erst beim Abkühlen in der Kältemischung erhielt ich einen aus Nadeln bestehenden Kristallbrei. Derselbe wurde auf einem, mit einer Kältemischung umgebenen Siebröhrchen abgesaugt, mit verd. Methylalkohol nachgewaschen und auf Ton rasch abgepreßt. Eine kurze Zeit im Vakuumexsikkator getrocknete Probe zeigte den Schmelzpunkt 77—78°; aus der Mutterlauge fällte ich durch Wasserzusatz noch einen kleinen Rest, der genau bei der gleichen Temperatur schmolz. Die Substanz schien daher einheitlich zu sein. Beide Kristallisationen enthielten noch etwas Wasser und Methylalkohol. Ein Trocknen an der Luft oder im Exsikkator war wegen der großen Flüchtigkeit nicht statthaft.

Um den Rest des Methylalkohols und des Wassers wegzunehmen, trocknete ich die geschmolzene Substanz mit frisch ausgeglühter Pottasche, und destillierte dann im Vakuum aus einem Säbelkolben. Bei 13 mm ging fast alles bei 93—95° über und erstarrte in der Vorlage zu einer weißen strahligen Masse, die bei 79° (uncorr.) glatt schmolz.

Eine nach der Methode von Siwoloboff ausgeführte Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Druck ergab einen KP. von 204—205° (721 mm).

Analysen: 0,1408 g Substanz gaben 0,4021 g CO_2
0,1493 g H_2O
0,1315 g Substanz gaben 0,3758 g CO_2
0,1394 g H_2O
Berechnet für $C_{10}H_{18}O$: 77,85% C, 11,77% H
Gefunden: 77,89% C, 11,86% H
77,94% C, 11,86% H

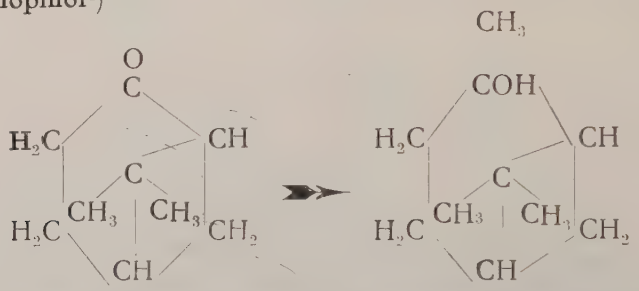
Die Zusammensetzung stimmt also auf die Formel $C_{10}H_{18}O$. Gegen Baeyers Reagenz war die Substanz beständig, denn bei mehrstündigem Schütteln und Stehenlassen mit einer rosagefärbten, sodaalkalischen Permanganatlösung blieb die Farbe bestehen. Höchst wahrscheinlich ist also die Substanz gesättigt, wie ja auch schon die Bildungsweise vermuten läßt; eine ungesättigte Verbindung wäre voraussichtlich sofort weiter oxydiert worden. Die Zusammensetzung und die gesättigte Natur machten es wahrscheinlich, daß in dem Oxydationsprodukt ein gesättigter, bicyklischer Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vorlag.

In der Tat konnte keine Verbindung mit Semikarbazid erhalten werden, beim Schütteln mit konz. Bisulfitlösung blieben die feinen Nadeln der Substanz unverändert und ammoniakkalische Silbernitratlösung wurde in der Kälte auch nach längerem Stehen nicht reduziert. Ein Aldehyd oder ein Keton ist somit ausgeschlossen.

Ich versuchte nun ein Urethan herzustellen.

0,31 g Phenylisocyanat wurde zu 0,26 g der Substanz gegeben. In der Kälte trat keine Reaktion ein, die Kristallnadeln blieben unverändert. Ich erwärmte daher unter Ausschluß von Feuchtigkeit im Wasserbad auf 50° bis zur vollständigen Lösung. Von Zeit zu Zeit kühlte ich ab, wobei die Substanz immer langsamer fest wurde; auch die Form der ausgeschiedenen Kristalle änderte sich. Ich erwärmte im ganzen 1^h auf 50° und ließ dann erkalten. Die Masse wurde dann fast vollkommen fest, nach 3tägigem Stehen hatte sie sich jedoch wieder verflüssigt bis auf einige Kristalle von Diphenylharnstoff (FP. 234°). Ich löste in Petroläther und filtrierte vom ungelöst gebliebenen Diphenylharnstoff ab. Beim Verdunsten des Petroläthers hinterblieb ein zähes farbloses Harz, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es erwies sich als stickstoffhaltig. Daher ist es wahrscheinlich, daß wohl ein Urethan gebildet

wurde, das aber nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Weitere Versuche, ein Urethan zu gewinnen, konnten wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden. Am meisten Ähnlichkeit hatte das Oxydationsprodukt mit dem von Wallach aus Nopinon durch die Grignard'sche Synthese hergestellten Methylnopinol[1])



obwohl diese Substanz einen Schmelzpunkt von 58° besitzt. Über ein Urethan seiner Verbindung macht Wallach keine Angaben.

Eine sehr charakteristische Eigenschaft des Methylnopinols ist die leichte Hydratisierbarkeit; der Vierring wird unter Anlagerung von Wasser gesprengt und es entsteht Terpinhydrat[2]).

Da das Methylnopinol 3 asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, könnte es nach der van t'Hoff'schen Theorie in 8 optisch aktiven und den 4 zugehörigen Racemformen auftreten. Wallachs Substanz konnte daher zu der hier vorliegenden im Verhältnis der optischen Isomerie stehen. Beide waren ja auch auf ganz verschiedenen Wegen gewonnen worden.

Nachdem ich mich durch einen kleinen Vorversuch davon überzeugt hatte, daß meine Substanz wirklich beim Schütteln mit 5% Schwefelsäure in einen kristallisierten Körper vom FP. ca. 115° überging, wurde der Rest der Substanz 0,9 g mit 400 ccm 5% Schwefelsäure in der Kälte geschüttelt. Nach 10' schon trat Verflüssigung ein und auch der Geruch war ganz anders geworden. Doch war erst nach 10h langem Schütteln Lösung bis auf eine kleine Trübung eingetreten. Zur Sicherheit setzte ich das Schütteln noch weitere 10h fort, da das bei dem Vorversuch nach zehnstündiger Reaktionsdauer erhaltene

[1]) A. 356, S. 239.

[2]) Wallach, Bindungsauflösung unter Wasseraddition bei Terpenverbindungen. A. 360, S. 86.

Produkt noch den Geruch des Ausgangsmaterials besessen hatte. Eine alsdann noch bestehende kleine Trübung filtrierte ich durch ein nasses Filter ab, neutralisierte unter Kühlung genau mit Natronlauge, und schüttelte so oft mit Essigester aus, als dieser beim Verdampfen noch Kristalle hinterließ. Aus den vereinigten Auszügen wurden nach dem Verdunsten des Essigesters schöne farblose Prismen gewonnen. Doch war auch jetzt noch der Kampfergeruch des Ausgangsmaterials wahrnehmbar. Die Kristalle wurden abgepreßt (Gewicht 0,65 g) und aus Wasser umkristallisiert. Sie schmolzen alsdann bei 116—117° unter Aufschäumen. Auch durch die Analyse erwiesen sie sich als Terpinhydrat.

0,1503 g Substanz gaben 0,3493 g CO_2
0,1580 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{22}O_3$: 63,09% C, 11,65% H
Gefunden: 63,38% C, 11,76% H

Beim Stehen über Schwefelsäure zerfielen die Kristalle zu einem weißen Pulver.

Das Oxydationsprodukt geht also bei der Hydratisierung in Terpinhydrat über, wenn auch etwas schwerer als das Methylnopinol Wallachs, bei dem die Reaktion schon nach zweistündigem Schütteln quantitativ verläuft.

Wenn also beide nur optische Isomere sind, so war es von Interesse, die Drehung meiner Substanz zu ermitteln.

1,08 g in 4,20 g Äther drehten im 10 cm Rohr bei 22° 3° 50' nach links.

D^{22}_4 der Lösung = 0,7678

$$[\alpha]_D = -\frac{3^0\ 50' \cdot 5{,}28}{0{,}7678 \cdot 1{,}08}$$

$$[\alpha]_D = -\ 24{,}39^0$$

Das Drehungsvermögen war also erheblich höher als das des Methylnopols von Wallach, bei welchem $[\alpha]_D$ zu — 4,99° gefunden wurde.

b. Flüssiger Teil 10,5 g.

Dieser stellte ein dickliches, farbloses kampferähnlich riechendes Öl dar.

Wie ich schon bei einer früheren Oxydation erkannt hatte, enthielt die Substanz einen an Semikarbacid gehenden Bestandteil, der aber nur den kleineren Teil der Gesamtmenge ausmachte. Ich versuchte eine Trennung zu erzielen.

10 g Substanz wurden in Alkohol gelöst, mit einer konz. wässrigen Lösung von 2,9 g salzsaurem Semikarbazid versetzt, und 2,9 g essigsaures Kali in Alkohol gelöst zugegeben. Nach 48h Stehen versetzte ich mit Wasser, wobei ein Öl ausfiel, das halbfest wurde; dann destillierte ich mit Wasserdampf, um den nicht an Semikarbazid gehenden Bestandteil überzutreiben. Nach $^3/_4$h ging kein Öl mehr über, das Semikarbazon hatte sich zusammengeballt. Ich ließ nun abkühlen, wobei noch etwas Semikarbazon auskristallisierte, filtrierte, und preßte auf Ton ab (3 g Rohsemikarbazon).

a. Semikarbazon.

Dasselbe war in Äther und Petroläther schwerlöslich, auch in Alkohol nicht leicht. Durch zweimalige fraktionierte Kristallisation aus Äthylalkohol konnte ich eine Trennung erzielen in

1. einen schwererlöslichen Teil vom FP. 192—194° (von 189° an sintern) 1,4 g.

Die Kristalle waren schlecht ausgebildet und besaßen meist die Form unregelmäßiger quadratischer Blättchen.

2. In einen leichterlöslichen kleineren Teil, der bei 172 bis 175° ziemlich unscharf schmolz und nicht näher untersucht wurde.

Analyse des bei 191—194° schmelzenden Teiles.

Durch einen Trockenversuch im Toluolbad überzeugte ich mich, daß die Substanz kein Kristallwasser resp. Kristallalkohol enthielt.

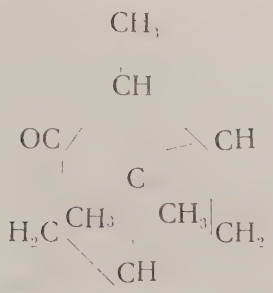
0,1176 g Substanz gaben 0,2709 g CO_2
0,1012 g H_2O
Berechnet für $C_{10}H_{16}N_3O$: 63,10% C, 9,22% H
Gefunden: 62,82% C, 9,62% H

0,0915 g Substanz gaben 16,9 ccm Stickstoff bei 18° und 717 mm gemessen über 33% Kalilauge.

Berechnet für $C_{10}H_{16}N_3O$: 20,08% N
Gefunden: 20,10% N

Da diese Analysenwerte angenähert auf die Formel des Semikarbazons einer Substanz $C_{10}H_{16}O$ stimmten, so war die Annahme nahe, daß in derselben ein gesättigter bicyklischer Aldehyd oder ein Keton vorlag, vielleicht das von Wallach hergestellte Pinokampfon, dessen Semikarbazon bei 199—200° schmilzt[1]).

[1]) A. 300, S. 268. Später findet Wallach allerdings bei weiterer Reinigung einen FP. 207—208°.



Ich versuchte nun durch weiteres Umkristallisieren den Schmelzpunkt zu erhöhen. Da die Substanz aus Essigester in schönen dünnen Nadeln herauskam, wählte ich dieses Lösungsmittel und fand, daß der Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkristallisieren auf 200—201° gestiegen war.

Von diesem gereinigten und im Toluolbad getrockneten Material führte ich Analysen aus.

0,1303 g Substanz gaben 0,2952 g CO_2
0,1141 g H_2O
0,1386 g Substanz gaben 0,3152 g CO_2
0,1225 g H_2O
0,0950 g Substanz gaben 18,2 ccm

Stickstoff bei 21° und 723 mm gemessen über 33% Kalilauge.

	1	2	$C_{10}H_{17}N_3O$	$C_{11}H_{19}N_3O$
C	61,79	62,02	61,49	63,10
H	9,80	9,89	8,80	9,22
N		20,72	21,52	20,08

Die Analysenwerte der gereinigten Substanz hatten sich jetzt stark verändert und waren nun mit keiner der in Betracht kommenden Formeln gut vereinbar. Es kann daher nicht angegeben werden, welcher Substanz das in Frage stehende Semikarbazon entsprach; zu weiteren Untersuchungen war kein Material mehr vorhanden.

s. Nichtsemikarbazongebender Teil

war im Destillat enthalten. Ich machte mit etwas Soda alkalisch um die Essigsäure zu binden und extrahierte 5 mal mit Äther. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein Öl, von dem

ein kleiner Teil wieder mit Semikarbazid geprüft wurde. Doch bildete sich nur mehr eine minimale Menge Semikarbazon.

Der übrige Teil des Öls wurde mit frisch entwässertem Glaubersalz getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Nach dreimaligem Destillieren wurden 2 Teile erhalten:

86—95°	12 mm	3,86 g
95—103°	12 mm	2,22 g
		6,08 g

Da ich vermutete, daß diese Substanzen auch aus Alkoholen bestanden, suchte ich Urethane herzustellen, was aber ebensowenig wie bei der festen Substanz gelang.

Dagegen gaben beide Fraktionen bei einem Hydratisationsversuch mit 5% Schwefelsäure Terpinhydrat, wenn auch nicht quantitativ, denn ein Teil des Öls blieb ungelöst. Höchst wahrscheinlich war in demselben ein Teil der festen Substanz gelöst enthalten.

B. Saure Oxydationsprodukte.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde heiß vom Manganschlamm abfiltriert und dieser 2mal mit Wasser ausgekocht und mit heißem Wasser nachgewaschen. Ich überzeugte mich, daß alle organische Substanz entfernt war, durch Erhitzen eines Teiles des getrockneten Braunsteins auf dem Platinblech.

Wegen der großen Menge des in der Lösung enthaltenen Natriumacetats (ca. 680 g) bereitete die Isolierung der durch die Oxydation gebildeten Säuren einige Schwierigkeiten. Ich säuerte zuerst mit ca. 75 ccm konz. Salzsäure an und extrahierte 8mal mit Äther. Die vereinigten Ätherauszüge wurden im Vakuum über Kalk von Essigsäure und Wasser befreit und hinterließen 10,8 g dunkelroten dickflüssigen Säuresyrup.

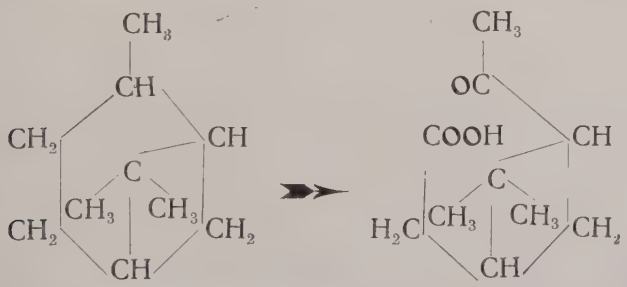
Alsdann wurde die ausgeätherte Lösung mit Salzsäure unter Kühlung bis zur schwach mineralsauren Reaktion versetzt und 10mal mit Äther ausgeschüttelt. Dabei ging der größte Teil der als Lösungsmittel angewandten 500 g Essigsäure in den Äther und konnte nur durch langes Stehenlassen im Vakuum über Kalk entfernt werden. Es wurden so noch 11 g Säuren von den gleichen oben beschriebenen Eigenschaften erhalten.

Zur Befreiung von event. enthaltenen nichtflüchtigen neutralen Produkten löste ich beide Säuregemische in Soda und schüttelte die beiden Lösungen 3 mal mit Äther aus. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb in beiden Fällen ca. $^1/_2$ g eines dicken Sirups, der verworfen wurde.

Die alkalischen Lösungen wurden wieder gerade' bis zur mineralsauren Reaktion mit verd. Schwefelsäure versetzt und durch 5 malige Extraktion mit Äther die Säuren wieder isoliert.

Nachdem durch längeres Stehenlassen im Vakuum über Kaliumhydroxyd die letzten Anteile von Essigsäure und Wasser verdunstet waren, hinterblieben 10 g resp. 10,2 g dicker Säuresirup.

Bei einer früheren Oxydation hatte ich versucht, die Säuren im Vakuum zu destillieren. In der Tat gingen 3,1 g von 5,6 g bei 170—190° und 11 mm über und es hinterblieb ein beträchtlicher schwarzer Rückstand. Die Fraktion 170—190° stellte ein fast farbloses, sehr dickflüssiges Öl dar, dessen Siedepunkt ungefähr dem der Pinonsäure entspricht; es war ja auch das Auftreten einer Ketonsäure bei der Oxydation des Pinans zu erwarten.



1,05 g des Säuredestillates lieferten mit 0,75 g salzsaurem Semikarbazid und 0,75 g Kaliumacetat in wässrig-alkoholischer Lösung sehr leicht ein kleinkristallinisches, in Alkohol sehr schwer lösliches Semikarbazon (0,9 g), das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 197—198° schmolz und folgende Analysenwerte gab.

0,1780 g Substanz lieferten 0,3569 g CO_2
0,1327 g H_2O
0,1884 g Substanz lieferten 0,3791 g CO_2
0,1410 g H_2O

Berechnet für $C_{11}H_{19}N_3O_3$: 54,73% C, 7,94% H
Gefunden: 54,67% C, 8,34% H
54,87% C, 8,35% H

0,2303 g Substanz gaben 37,4 ccm Stickstoff bei 22° und 712 mm gemessen über 33prozentiger Kalilauge.

Berechnet für $C_{11}H_{19}N_3O_3$: 17,43% N
Gefunden: 17,20% N

Diese Analysenwerte stimmen also ziemlich auf die Formel des Pinonsäuresemikarbazons.

Aus einem andern Teil des Säuresirups suchte ich ein Oxim herzustellen durch Versetzen mit der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumcarbonat in wässrig-essigsaurer Lösung[1]). Das aus Methylalkohol umkristallisierte Oxim bildete Täfelchen, die aber sehr unscharf bei 125—145° schmolzen.

Bei diesem Oxydationsversuch führte ich nun eine Trennung mit Semikarbazid aus.

Die erste Säurefraktion (10 g) wurde in 250 g Wasser unter Erwärmen gelöst, ein geringer schwerlöslicher harzartiger Rückstand wurde entfernt und dann 5 g salzsaures Semikarbazid und 4,8 g Kaliumacetat zugegeben. Nach kurzer Zeit fiel das Semikarbazon aus, das nach längerem Stehen abfiltriert und auf Ton abgepreßt wurde. (Ausbeute 7,85 g). Es stellte dann ein sandiges gelblich braunes, in Methylalkohol sehr schwer lösliches Pulver dar, das nach der Angabe von Wallach[2]) 2 mal mit der fünffachen Menge Methylalkohol zur Entfernung der Verunreinigungen schwach erwärmt und dann aus verd. Essigsäure umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt blieb bei 202—203° (uncorr.) konstant.

Analyse: 0,1665 g Substanz gaben 0,3335 g CO_2
0,1212 g H_2O
Berechnet für $C_{11}H_{19}N_3O_3$: 54,73% C, 7,94% H
Gefunden: 54,63% C, 8,14% H

Die 2. Säurefraktion wurde ebenso behandelt. Ich erhielt aber hier nur 4,2 g dunkelbraun gefärbtes Semikarbazon, das ebenso gereinigt wurde, den gleichen Schmelzpunkt besaß und mit dem andern vereinigt wurde.

[1]) Baeyer B. 29, S. 22.
[2]) A. 368, S. 1.

a. Ketonsäure.

Es war also ziemlich sicher, daß das Semikarbazon der Pinonsäure vorlag. Ich versuchte die Säure daraus zu regenerieren.

5,3 g des umkristallisierten Semikarbazons wurden mit 100 ccm fünfprozentiger Schwefelsäure 20' lang im Wasserbad erwärmt, von einigen ungelösten braunen Flocken abfiltriert und dann die Säure durch fünfmalige Extraktion mit Äther isoliert. Nach längerem Stehen kristallisierte dieselbe, aber nur teilweise. Die flüssigen Anteile saugte ich auf einem von einer Kältemischung umgebenen Siebröhrchen ab, und erhielt nach dem Abpressen auf Ton 1,4 g der festen Säure. Bei der Schmelzpunktsbestimmung begann dieselbe von 59° an zu erweichen, bei 70° war alles bis auf eine Trübung geschmolzen, die allmählich beim Erhitzen auf 90° verschwand. Die Substanz schien also nicht einheitlich zu sein. Ich löste nun in Benzol, worin sie sehr leichtlöslich war und gab Ligroin bis zur Trübung hinzu. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels kristallisierten schöne dicke Prismen aus.

Die ersten Anteile besaßen einen FP. von 103—104°, der auch bei weiterem Umkristallisieren konstant blieb. (ca. $^1/_4$ der Gesamtmenge).

Nach weiterem Verdunsten der Mutterlauge wurden ähnlich ausgebildete, aber leichter lösliche Kristalle erhalten, die nach nochmaligem Umkristallisieren konstant bei 68—69° schmolzen. (ca. $^3/_4$).

Die Säure bestand somit aus einem Gemisch der inaktiven und einer der aktiven, und zwar wahrscheinlich der linksdrehenden Pinonsäure.

Analyse der Pinonsäure FP. 68—69°
0,1383 g Substanz gaben 0,3297 g CO_2
0,1098 g H_2O
Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$: 65,18% C, 8,76% H
Gefunden: 65,02% C, 8,88% H

Polarimetrische Bestimmung.

0,6441 g Substanz, gelöst in 8,596 g Chloroform drehten bei 30° im 10 cm Rohr 8° 35' nach links.

$$D^{30}_4 \text{ der Lösung} = 1{,}409$$

$$[\alpha]_D = - \frac{8{,}58 \cdot 9{,}24}{0{,}6441 \cdot 1{,}409}$$

$$[\alpha]_D = - 87{,}36^0$$

Die Drehung wurde gegenüber den schon beobachteten Werten[1]) um einige Grade zu niedrig gefunden. Die Ursache ist ein geringer Gehalt an i-Pinonsäure, die in dem benützten Lösungsmittel schwerer löslich war als die linksdrehende und daher durch Kristallisation nicht vollkommen entfernt werden konnte.

Zur Sicherheit stellte ich von den beiden, jetzt getrennten Säuren die Oxime her.

i-Pinonsäure-Oxim[2]).

Die alkoholische Lösung der Säure wurde mit den berechneten Mengen der konz. Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda versetzt und stehen gelassen. Es kristallisierten bald schöne Tafeln aus, die abgepreßt wurden und dann bei 148—149° schmolzen. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol blieb der Schmelzpunkt derselbe.

l-Pinonsäure-Oxim

wurde analog hergestellt, kristallisierte in länglichen Tafeln und schmolz sowohl roh nach dem Abpressen als auch nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 127—128°.

Das Auftreten von i- und l-Pinonsäure bei der Oxydation des Pinans ist also mit Sicherheit bewiesen.

b. Säuren, die kein Semikarbazon gaben

wurden aus den Filtraten der Semikarbazone der beiden Säurefraktionen ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb in beiden Fällen ein gelblicher, dickflüssiger Sirup, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Ich führte nun noch eine Oxydation des Pinans mit nur so viel Permanganat aus, als einem Atom Sauerstoff entspricht, um vielleicht eine bessere Ausbeute an dem festen neutralen Oxydationsprodukt $C_{10}H_{18}O$ zu erhalten, zu dessen Bildung aus Pinan ja nur 1 Atom Sauerstoff erforderlich ist.

[1]) A. 368, S. 5.

[2]) A. 346, S. 236 [1906].

30 g Pinan wurden in einem geräumigen, mit Thermometer und Rührer versehenen Rundkolben in 200 g Eisessig gelöst, auf 14° abgekühlt und unter Rühren 23 g Permanganat eingetragen. Zuerst hielt ich die Temperatur auf 12—15°, doch verlief hier die Reaktion nur sehr langsam. Als ich aber die Temperatur auf 20—25° steigen ließ, war nach 1h fast alles Permanganat verbraucht. Ich machte dann unter Kühlung mit Natronlauge schwach alkalisch, ließ über Nacht stehen und destillierte die neutralen Produkte mit Wasserdampf ab. Dieselben wurden aus dem wässrigen Destillat extrahiert, getrocknet und destilliert. (Ausbeute 23 g).

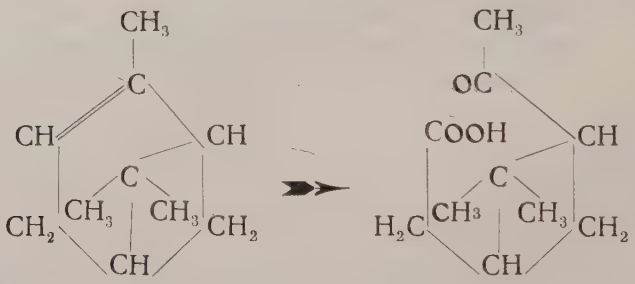
1. 54—60°, 13 mm, 17,70 g, unverändertes Pinan
2. 60—80° 2,25 g, Zwischenfraktion
3. 80—100° 1,80 g dickflüssiges Öl, erstarrte nicht.

Der größte Teil des Pinans blieb also unverändert, die Ausbeute an neutralen Oxydationsprodukten war sehr schlecht.

Zusammenstellung.

Pinen verhält sich bei der Hydrierung, wie schon Sabatier und Senderens und auch Vavon gezeigt haben, wie ein einfach ungesättigter Kohlenwasserstoff, es addiert 2 Atome Wasserstoff und das entstehende Pinan besitzt noch die gleiche Anordnung der Kohlenstoffatome, wie durch das Auftreten der Pinonsäure bei der Oxydation mit Permanganat erwiesen wurde.

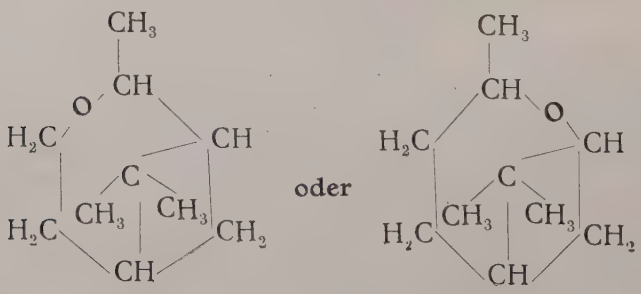
Diese Säure entsteht auch bei der Oxydation des Pinens als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 50—60% und diese Tatsache ist der Hauptgrund, die Doppelbindung im Pinen zwischen C_1 und C_6 anzunehmen.



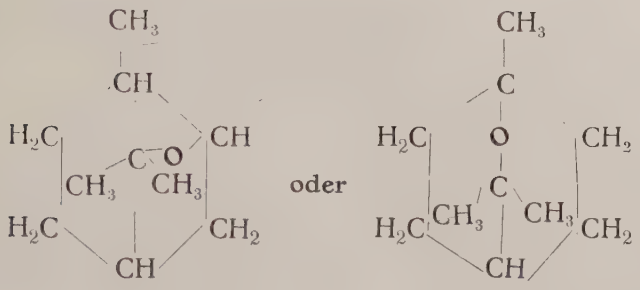
Obwohl dies nun zweifellos feststeht, so haben meine Versuche doch gezeigt, daß das Vorhandensein der Doppelbindung zur Bildung der Pinonsäure nicht unbedingt nötig ist.

Was das ebenfalls bei der Oxydation entstandene feste neutrale Produkt betrift, so konnte ich die Alkoholnatur desselben nicht sicher erweisen. Dem Sauerstoffgehalt nach könnte es auch im Oxyd vorstellen z. B.

a) bicyklische Oxyde $C_{10}H_{18}O$.

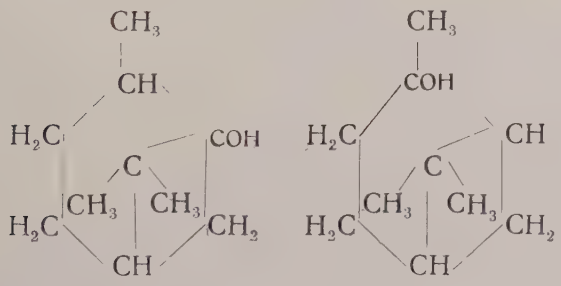


b) monocyklische Oxyde $C_{10}H_{18}O$.

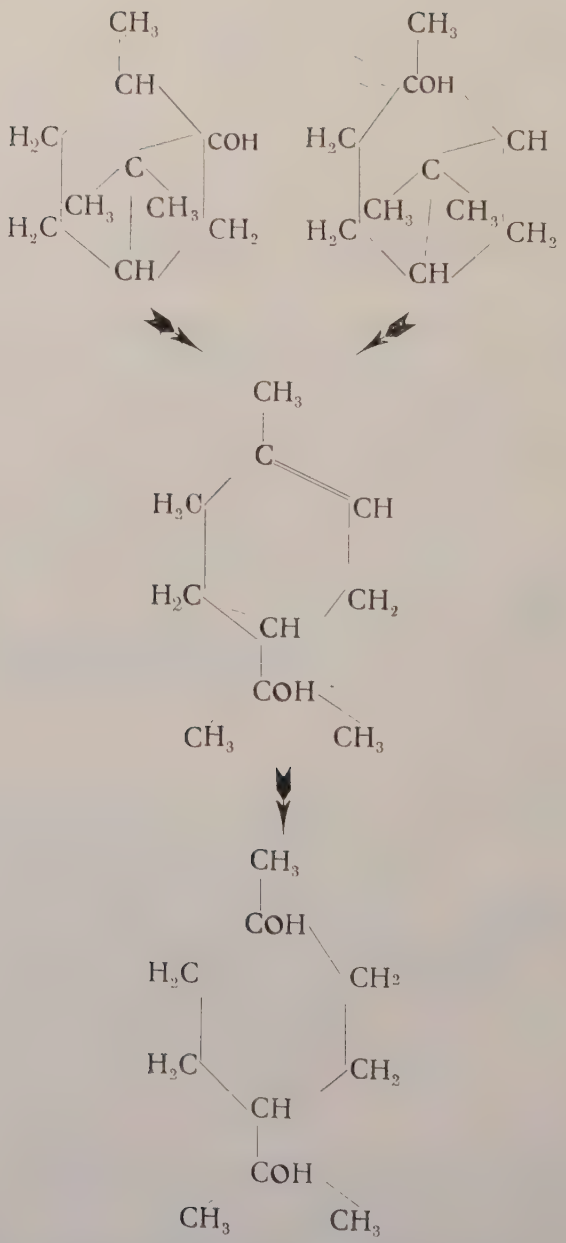


Diese Oxyde sind aber entweder bekannte Substanzen von andern Eigenschaften, wie z. B. das Cineol, oder sie könnten nicht in Terpinhydrat übergehen.

Es bleibt also nur noch ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ übrig, und von diesen können nur 2 in Terpinhydrat übergehen, nämlich



Nach Wallach findet nämlich der Übergang von Methylnopinol zum Terpinhydrat nicht einfach so statt, daß der Vierring unter Wasseraufnahme gelöst wird, es tritt vielmehr erst Wasserabspaltung unter gleichzeitiger Sprengung des Vierrings ein und erst das dadurch gebildete α-Terpineol wird dann zu Terpinhydrat hydratisiert.



Welche dieser beiden Formeln meiner Substanz zukommt, kann nicht sicher entschieden werden, eine Weiteroxydation hätte vielleicht darüber Aufschluß geben können, denn nur das

Methylnopinol könnte dabei Pinonsäure liefern. In diesem Falle wäre die fragliche Substanz nur ein Zwischenprodukt bei der Oxydation des Pinans zu Pinonsäure. Aus Mangel an Substanz konnte dieser Versuch nicht mehr ausgeführt werden.

Merkwürdig ist auch, wie schon Schenk für sein Produkt angibt, die große Beständigkeit des Pinans gegen Säuren, die beim Pinen den Tetroceanring so leicht sprengen. Selbst beim mehrmonatlichen Stehen einer Probe Pinan mit 5prozentiger Schwefelsäure in einem lose verschlossenen Kölbchen wurde Pinan gar nicht angegriffen, auch bei der Behandlung mit Jodwasserstoff fand bei $3^1/_2$stündigem Erwärmen auf 200^0 nur geringe Einwirkung statt. Der Vierring des Pinans ist also durch das Verschwinden der Doppelbindung viel fester geworden. Diese Erscheinung tritt öfter auf, wie auch Wallach angibt[1]): „in bicyklischen Systemen ist die Ortsstellung bestimmter Elemente wie O, oder Radikale (OH, CH_3) oder Doppelbindungen auf die Leichtigkeit der Ringsprengung unter Wasseraufnahme von bestimmenden Einfluß."

[1]) Wallach, Bindungsauflösung unter Wasseraddition bei Terpenverbindungen. A. 360, S. 86.